

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika Instituut

Robert Krautmann

**TiO<sub>2</sub> maatriksist ja kulla nanoosakestest koosnev  
nanostruktuur valguse neelduvuse suurendamiseks  
kilepäikesepaneelides**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: Aile Tamm, PhD

Kaitsmisele lubatud .....

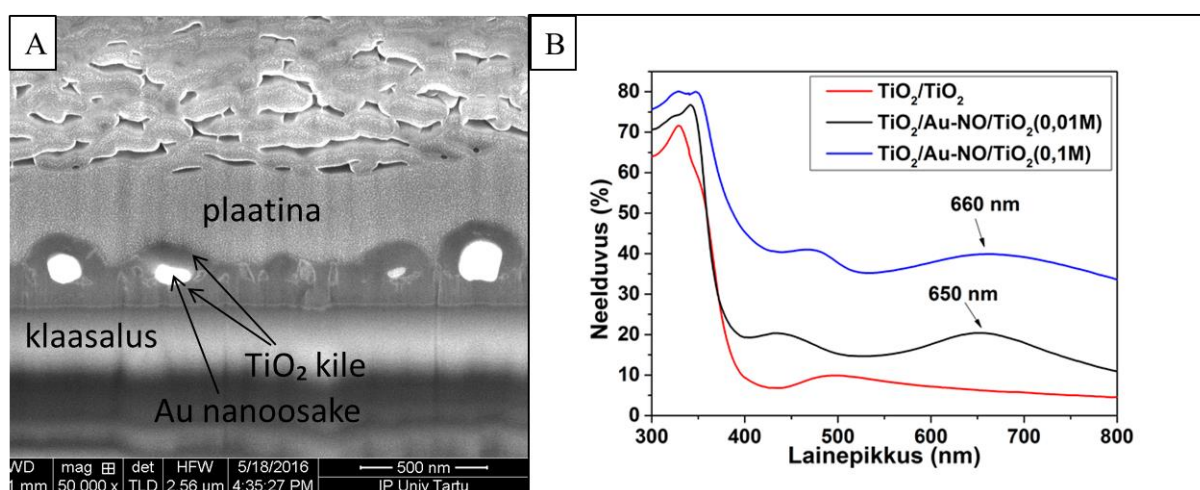
Juhendaja .....

*allkiri, kuupäev*

Tartu 2016

## TiO<sub>2</sub> maatriksist ja kulla nanoosakestest koosnev nanostruktuur valguse neelduvuse suurendamiseks kilepäikesepaneelides

Fotoelektriline päikeseenergia muundamine elektrienergiaks on kiirelt globaalset haaret laiendav tehnoloogia puhta energia tootmiseks. Päikesepaneelide laiaulatuslikuks kasutuselevõtuks peaksid päikesepaneelide hinnad veelgi langema. Seetõttu soovitakse leida efektiivseid meetodeid valguse neelduvuse suurendamiseks õhukestes kilepäikesepaneelides. Tänapäeva päikesepaneel koosneb valgust neelavast räniplaadist, paksusega 180-300 µm, mis on vajalik pea täielikuks valguse neeldumiseks, samal ajal moodustades 60% päikesepaneeli tootmishinnast. Seega on tekkinud kõrgendatud huvi odavamate, õhukeste, 1-2 µm paksusega kilepäikesepaneelide vastu. Füüsilise paksuse vähendamisega halveneb drastiliselt valguse neelduvus räniplaadis, eriti päikesevalguse intensiivsemas spektraalpiirkonnas 600-1100 nm. Üks viis valguse neelduvuse suurendamiseks rakendab kulla nanoosakestes tekkivat plasmonresonantsi. Käesolevas töös konstrueeriti nanostruktuurid aatomkihtsadestamise meetodil sadestatud kõrge dielektrilise läbitavusega titaandioksiidi (TiO<sub>2</sub>) maatriksist ja vurrkatmise meetodil sadestatud kulla nanoosakestest (Au-NO). Nanostruktuuris TiO<sub>2</sub>/Au-NO/TiO<sub>2</sub>, kus kahe TiO<sub>2</sub> kile vahel paiknevad Au-NO (Joonis B), tekkis plasmonresonantsist tingitud neelduvuse kasv lainepikkustel 650 ja 660 nm. Kulla nanoosakeste kinnikattmine TiO<sub>2</sub> kilega võimaldaks suurendada valguse neelduvust spektraalpiirkonnas, kus kilepäikesepaneeli neelduvus on väga madal.



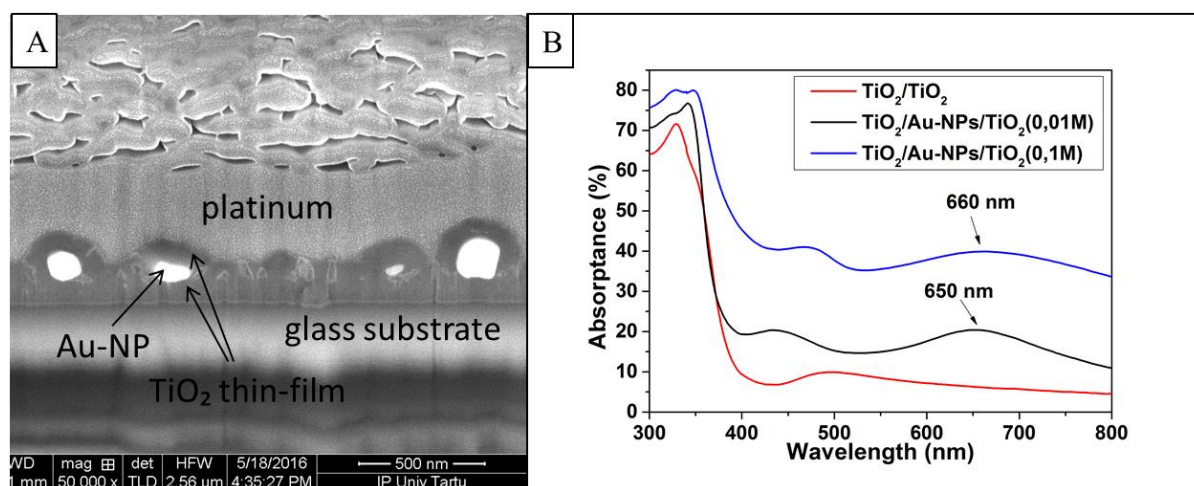
**Joonis. Fiibitud TiO<sub>2</sub>/Au-NO/TiO<sub>2</sub> nanostruktuuri ristlõige (A) ja neelduvusspekter (B). Au nanoosakesed sadestati vastavalt 0,01M ja 0,1M HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O lahusele.**

Märksõnad: plasmoonika, titaandioksiid, aatomkihtsadestamine, kilepäikesepaneelid

CERCS kood: T150 Materjalitehnoloogia

## Light absorption enhancement by nanostructure consisting of TiO<sub>2</sub> matrix and gold nanoparticles in thin-film solar cells

Photovoltaics, in which solar energy is converted into electricity, is rapidly expanding its global reach as a technology for clean energy production. For even greater deployment of solar cells, the prices of solar cells must be reduced. Therefore, effective methods for concentrating solar light into thin-film solar cells are currently being investigated. Conventional solar cell consists of a silicon absorber with a thickness of 180-300  $\mu\text{m}$ , which enables light to be absorbed almost completely, makes up about 60% of the price needed for solar cell production. This has led way to an increased interest in lower-cost, thin-film solar cells with thicknesses of 1-2  $\mu\text{m}$ . However, the decrease of the physical thickness of a silicon absorber results in the absorbance of a thin-film absorber decreasing drastically, especially in the more intense spectral regions of 600-1100 nm of the solar spectrum. One method for light absorption enhancement implements plasmon resonance caused by gold nanoparticles. In this particular thesis, nanostructures were constructed consisting of a titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) matrix with a high dielectric constant grown by atomic layer deposition and gold nanoparticles (Au-NPs) deposited by spin-coating method. In nanostructure TiO<sub>2</sub>/Au-NPs/TiO<sub>2</sub>, gold nanoparticles were placed in-between the two TiO<sub>2</sub> films (Figure B). For the particular nanostructure, plasmon resonance was observed at the wavelengths of 650 nm and 660 nm. Thus, gold nanoparticles sandwiched in TiO<sub>2</sub> matrix allowed for light absorbance enhancement in the otherwise low absorbance spectral region.



**Figure. Cross-section view of nanostructure TiO<sub>2</sub>/Au-NPs/TiO<sub>2</sub> (A) and absorbance spectrum (B). Au-NPs were deposited by using 0.01M and 0.1M HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O solution.**

Keywords: plasmonics, titanium dioxide, atomic layer deposition, thin-film solar cells

CERCS code: T150 Material Technology

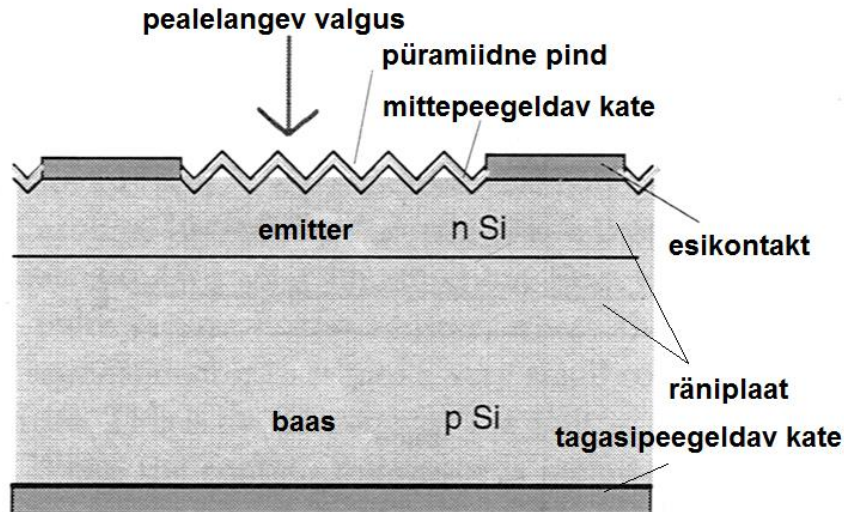
# Sisukord

1. Sissejuhatus .....	5
2. Töö eesmärk .....	10
3. Eksperimendis kasutatud meetodid .....	11
3.1 Sadestusmeetodid .....	12
3.1.1 Aatomkihtsadestamine .....	12
3.1.2 Vurrkatmine .....	13
3.2 Analüüsimeetodid.....	14
3.2.1 Spektroskoopiline ellipsomeetria .....	14
3.2.2 Skaneeriv elektronmikroskoop.....	15
3.2.3 Mikro-Raman spektroskoopia .....	16
3.2.4 Spektrofotomeetria .....	17
4. Tulemused ja analüüs .....	18
4.1 Nanostruktuuride iseloomustamine.....	18
4.2 Plasmonresonantsi määramine ja kulla nanoosakeste iseloomustamine.....	21
4.2.1 Nanostruktuurid Au-NO ja Au-NO/TiO <sub>2</sub> .....	21
4.2.2 Nanostruktuurid TiO <sub>2</sub> ja TiO <sub>2</sub> /Au-NO .....	25
4.2.3 Nanostruktuurid TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ja TiO <sub>2</sub> /Au-NO/TiO <sub>2</sub> .....	28
4.3 Järeldused.....	32
5. Kokkuvõte .....	33
5.1 Tänu sõnad .....	33
Kasutatud kirjandus.....	34
Lisad .....	40
Lisa 1 — TiO <sub>2</sub> kilede sadestamine .....	40
Lisa 2 — Kulla nanoosakeste sadestamine .....	43
Lisa 3 — Nanostruktuuride pinnastruktuuri ja keemilise koostise iseloomustamine .....	45
Lisa 4 — TiO <sub>2</sub> kilede faasikoostise määramine .....	46
Lisa 5 — TiO <sub>2</sub> kilede paksuse ja murdumisnäitaja mõõtmine.....	47
Lisa 6 — Nanostruktuuride läbilaskvus- ja neelduvusspektrite mõõtmine.....	49

# 1. Sissejuhatus

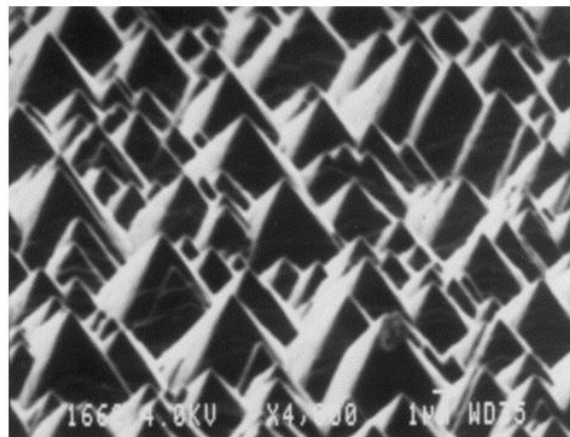
Fotoelektriline päikeseenergia muundamine elektrienergiaks on jätkusuutliku puhta energia tootmiseks paljulubav tehnoloogia, mis aitab inimkonda 21.sajandi eelseisvate energia- ja keskkonnaprobleemide vastu võitlemisel [1]. Päike on lõpmatu energiaallikas, millelt saabuva energiavoo efektiivne ärakasutamine võimaldaks riikidel vähehaaval loobuda kiirelt vähenevate fossiilsete kütuste põletamisest. Lisaks vähendaks see mürgiste ja kasvuhoonegaaside paiskumist õhku ja aitaks piirata kliimasoojenemist. Rahvusvahelise Taastuvenergia Agentuuri hinnangul saavad 2015.aastal ÜRO Pariisi kliimaleppe sõlmimisel osalenud 196 riiki prognoositava 2°C kliimasoojenemise ära hoida vaid juhul, kui 2030.aastaks moodustavad päikeseenergia ja tuuleenergia üheskoos 36% kogu maailmas toodetavast energiast [2]. Hetkel moodustab päikeseenergia alla 1% kogu toodetavast energiast, kuid fotoelektrisel tehnoloogial töötavate päikesepaneelide hinna järkjärgulise languse tulemusena investeeritakse juba täna globaalselt päikeseenergiasse rohkem kui näiteks maagaasi ja söe tootmisesse kokku [3] [4]. Päikesepaneelide kasutamine omab perspektiivi ka Eestis. Päikesepaneelide tootlikkus aasta lõikes on võrdväärne Saksamaaga, kes on üks maailma juhtivaid elektritootjaid päikeseenergiast [5] [6]. Päikesepaneelide laiaulatuslikuks kasutuselevõtuks, sealjuures muutumiseks konkurentsivõimeliseks fossiilsete kütustega, peavad päikesepaneelide hinnad aga veel mitmekordselt langema [1] [7].

Tänapäeva päikesepaneel koosneb tüüpiliselt räni (Si) kristallplaadist, räninitriidi ( $\text{SiN}_x$ ) peegeldusvastasest kattest (*antireflection coating*) ja alumiiniumist (Al) tagasipeegeldavast kildest (*back reflector*) (Joonis 1) [8]. Kristalne räni pole hea neelduvusega materjal, seetõttu on valguse pea täielikuks neeldumiseks vajalik räniplaadi paksus 180-300  $\mu\text{m}$  [7] [8]. Paradoksaalselt kujundab just räni kristallplaadi paksus päikesepaneeli tänast hinda, moodustades ligikaudu 60% kogu päikesepaneeli tootmishinnast [9]. Seetõttu on tekkinud kõrgendatud huvi õhukeste, 1-2  $\mu\text{m}$  paksuste päikesepaneelide vastu. Õhukestes kilepäikesepaneelides (*thin-film solar cells*) on kasutatavad pooljuhid amorfne- ja polükristalne-Si, GaAs, CdTe, CuInSe<sub>2</sub> ning orgaanilised pooljuhid [7]. Kilestruktuuride suurimaks puuduseks on omakorda pooljuhi keelutsoonilähedase valguse kehv neelduvus. Keelutsooni või sellest suuremat energiat omava footoni neeldumisel tekivad elektron ja auk ehk juhtivuslaengukandjad, mis on fotovoolu tekke aluseks. Seega on esmatähtis leida neelduvust suurendav struktuur, mis lõksustaks paremini valgust suurema, päikesevalguse intensiivsuses 600-1100 nm lainepikkuse piirkonnas [7].



**Joonis 1: Päikesepaneeli kihtstruktuur, mis koosneb mittepeegeldavast kattest, räniplaadist ja tagasipeegeldavast kattest. Allikas [53].**

Valguse neelduvuse suurendamiseks söövitatakse tüüpiliselt räni kristallplaadile püramiidne pind, mis hajutab valgust suurte nurkade all ja suurendab seeläbi ränikristallis läbiva valguse optilist teepikkust (Joonis 2) [7] [10]. Püramiidne pind kaetakse seejärel passiveeriva ja mittepeegeldava  $\text{SiN}_x$  kattega [10]. Kilepäikesepaneelide jaoks pole antud geomeetria sobiv, sest suurenev pinnakaredus ja efektiivne pindala soodustavad laengukandjate rekombinatsiooni [7]. Rekombinatsioonil relakseerub elektron tagasi valentstsooni ja seega fotovoolu tekkes ei osale. Seega on tarvis leida alternatiivne meetod valguse lõksustamiseks.

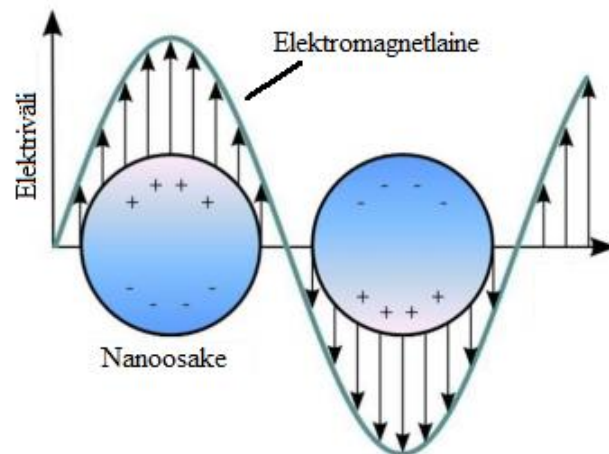


**Joonis 2: Räni kristallplaadi püramiidne pind, mis hajutab valgust suurte nurkade all ja suurendab ränikristalli läbiva valguse optilist teepikkust. Allikas [51].**

Üks võimalik meetod valguse lõksustamise suurendamiseks kilepäikesepaneelides kasutab ära teatud metalli, näiteks kulla või hõbeda, nanostruktuuride unikaalseid plasmoonilisi omadusi. Pinnaplasmonid (*surface plasmons*) on vabade elektronide võnkumised metalli nanostruktuuride pinnal, mida saab ergastada nähtava valgusega. Kuna pinnaplasmonid on



elektrilaengu võnkumised, saavad pinnaplasmonid elektromagnetvõnkumistega interakteeruda (Joonis 3). Elektromagnetvõnkumistega sidestumisel tekib metallstruktuuri ja dielektrilise keskkonna piirpinnal võrreldes ergastava elektromagnetväljaga märkimisväärselt tugevam elektromagnetväli [11]. Sellist nähtust nimetatakse pinnaplasmonresonantsiks (*surface plasmon resonance*).

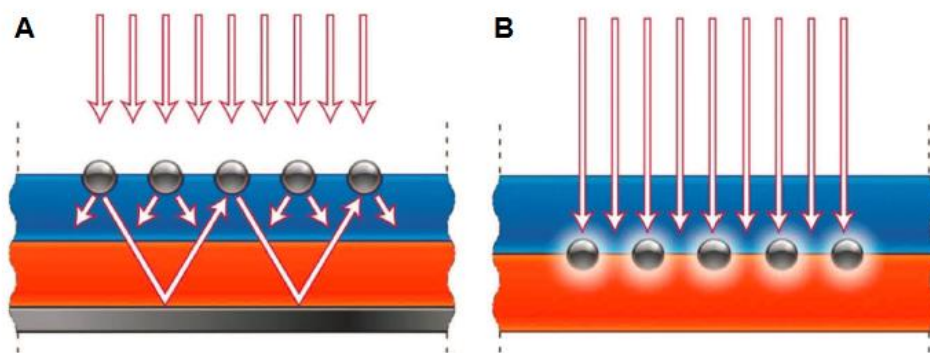


**Joonis 3: Pinnaplasmonid on vabade elektronide võnkumised metallstruktuuri pinnal, mis saavad interakteeruda elektromagnetlainetega. Allikas [52].**

Pinnaplasmonid on uuritud alates 20. sajandi algusest, kui 1902.aastal kirjeldas Wood anomaalset nähtust, kus metallvõrelt peegeldunud valguse intensiivsuses toimus järsk langus. 1904.aastal kirjeldas Maxwell-Garnett erksate värvidega klaase sisaldasid väikseid metalliosakesi. Neli aastat hiljem lõi Mie teooria valguse neeldumisest ja hajumisest sfäärilistelt metalliosakestelt. 20.sajandi keskel kirjeldas Pines metallidele iseloomulikke energiakadusid, mis on tingitud kiirete elektronide ehk plasmonite liikumisest metallis. 1957.aastal põhjendas Ritchie elektronide energiakadusid õhukestes metallikildes läbi pinnaplasmonite olemasolu [12].

Tänapäeval eristatakse kahte tüüpi pinnaplasmonid: lokaliseeritud pinnaplasmonid (*localized surface plasmons*) ja pinnaplasmon-polaritonid (*surface plasmon polaritons*). Pinnaplasmon-polaritonid levivad mööda tasapinnalist metalli ja dielektriku kokkupuutepinda. Lokaliseeritud pinnaplasmonid asuvad metalli nanoosakeste suletud pinnal [7] [11]. Pinnaplasmonite ergastamine on leidnud rakendust paljude uute materjalide ja seadmete väljatöötamisel nagu näiteks nanooptilised antennid [13], plasmonlaserid [14] ja negatiivse murdumisnäitajatega metamaterjalid [15]. Alles hiljuti on huviorbiiti sattunud päikesepaneelid, kus pinnaplasmonite ergastamisel tekkivat tugevat lokaliseeritud elektromagnetvälja saaks potentsiaalselt ära kasutada valguse neelduvuse suurendamiseks [7]. Konstrueerides päikesepaneeli

nanostruktuuri, mis pinnaplasmonresonantsi soodustab, saab samal ajal vähendada pooljuhi füüsilist paksust, sest säilib kilepäikesepaneeli läbiva valguse optiline teepikkus. See realiseerub läbi pinnaplasmonite potentsiaali hajutada valgust suurte nurkade alla, seejuures mitmekordselt, mis suurendab valguse optilist teepikkust kilepäikesepaneelis (Joonis 4A) [1] [7] [10]. Lisaks tekitavad ergastatud pinnaplasmonid metalli nanoosakese piirpinnal tugevalt lokaliseeritud elektromagnetvälja, mis suurendab neelduvust nanoosakest ümbritsevas dielektrilises keskkonnas (Joonis 4B) [7] [10]. Eelkirjeldatud efektid on iseloomulikud ergastatud lokaliseeritud pinnaplasmonitele, mis tekitavad väikeste metalli nanoosakeste pindadel. Metalli nanoosakeste pinnaplasmonite tekitatud lokaliseeritud pinnaplasmonresonantsi (*localized surface plasmon resonance*), mis hõlbustaks valguse lõksustamist ja neeldumist päikesepaneelis, on demonstreeritud mitmetes töödes, kus metalli nanoosakesed on paigutatud päikesepaneeli pooljuhist adsorberi (*absorber layer*) peale [16] [17] [18] [19] [20], alla või pooljuhi ja mittepeegeldava katte vahele [18] [21].



**Joonis 4: Lokaliseeritud pinnaplasmonid hajutavad valgust suurte nurkade all (A) ja tekitavad ergastamisel metalli nanoosakest ümbritsevas keskkonnas tugevalt lokaliseeritud elektromagnetvälja (B). Pildil olev sinine kiht on mittepeegeldav kate, punane kiht on räniplaat ja hall kiht on tagasipeegeldav kate. Allikas [10].**

Lokaliseeritud pinnaplasmonresonants (edaspidi lihtsalt plasmonresonants) omab neelduvusspektris kindla spektraalse asukohaga maksimumi. Vastaval lainepikkusel on ergastatud lokaliseeritud pinnaplasmonite efektid kõige intensiivsemad [7]. Tekkiva plasmonresonantsi intensiivsust ja asukohta võivad mõjutada mitmed faktorid: nanoosakeste suurus ja kuju, osakeste kaugus pooljuhist ning osakesi ümbritseva keskkonna dielektriline läbitavus [7] [10] [22] [23]. Plasmonresonantsi maksimumi laienemist ja nihkumist suuremale lainepikkusele, mida nimetatakse punanihkeks (*redshift*), põhjustab nanoosakeste suurendamine. Tüüpiliselt võimaldavad just suuremad, 100 nm läbimõõduga nanoosakesed suuremat valguse hajumise efektiivsust [10]. Tugevdatud lokaliseeritud elektromagnetvälja tekitavad efektiivsemalt väikesed, 5-20 nm läbimõõduga nanoosakesed [7]. Plasmonresonantsi



tekitamisel kasutatakse peamiselt sfäärilisi nanoosakesi, samas kui silindrilised ja poolkerakujulised nanoosakesed võimaldavad suurendada hajunud valguse optilist teepikkust veelgi rohkem [10] [24]. Nanoosakeste paigutamine pooljuhist kaugemale suurendab valguse hajumise efektiivsust, vältides destruktiivse interferentsi tekkimist pealelangeva ja peegelduva valguse vahel, ent vähendab samaaegselt valguse neelduvust, sest lokaliseeritud elektromagnetvälja mõju pooljuhis on väiksem [7]. Plasmonresonantsi intensiivsust, aga eelkõige maksimumi punanihet põhjustab ümbritseva keskkonna dielektrilise läbitavuse suurendamine [24] [25] [26]. Suurendades nanoosakesi ümbritseva keskkonna dielektrilist läbitavust selliselt, et plasmonresonantsi punanihe suurendab valguse lõksustamist lainepikkuste vahemikus 600-1100 nm, kasvaks valguse neelduvus spektraalpiirkonnas, kus päikeseenergia intensiivsus on kõrge, aga kilepäikesepaneeli neelduvus väga madal [10] [11] [22] [27].

Dielektrimaterjalina kasutatakse titaandioksiidi  $\text{TiO}_2$ , mis on laialdast kasutust leidnud ka eriti anataasi faasis fotokatalüütilistes [28] [29] ja optilistes rakendustes [30] [31].  $\text{TiO}_2$  anataasi kristallstruktuur on keemiliselt stabiilne, omab kõrget murdumisnäitajat, näiteks olenevalt sadestamisviisist 2,1-2,5 ja on suurepärase läbilaskvusega nähtava valguse spektraalpiirkonnas [23] [30] [32].  $\text{TiO}_2$  dielektrilises keskkonnas paiknevate kulla nanoosakeste (Au-NO) põhjustatud plasmonresonantsi punanihet on demonstreeritud mitmetes töödes [25] [33] [23] [34]. Kulla nanoosakestest ja  $\text{TiO}_2$  maatriksist koosneva nanostruktuuri potentsiaalseks rakenduseks on valguse neelduvust suurendav kiht, mida saaks paigutada kilepäikesepaneeli valgust neelava absorbeeriva pinnale.

Käesolevas töös konstrueeriti erinevad Au-NO ja  $\text{TiO}_2$  maatriksist koosnevad nanostruktuurid, et uurida plasmonresonantsi teket, seda mõjutavaid faktoreid ja plasmonresonantsi mõju valguse neelduvusele.  $\text{TiO}_2$  kiled sadestati aatomkihtsadestamise (*atomic layer deposition*) meetodil TÜ Füüsika Instituudi (TÜ FI) kiletehnoloogia laboris. Au-NO sadestati alustele vurrkatmise meetodil (*spin-coating*) Tallinna Tehnikaülikooli Materjaliteaduse Instituudis (TTÜ MI).

## 2. Töö eesmärk

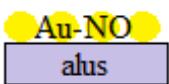

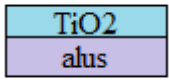
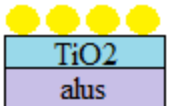
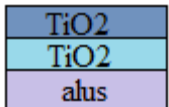
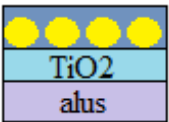
Uurimistöö eesmärgiks on konstrueerida kilepäikesepaneeli absorberi pinnale nanostruktuuri kiht, mis läbi nanostruktuuris tekkiva plasmonresonantsi suurendaks valguse neelduvust absorberis kõige efektiivsemalt. Sobiva nanostruktuuri leidmiseks konstrueeriti erinevad nanostruktuurid, mis koosnesid  $\text{TiO}_2$  maatriksist ja kulla nanoosakestest. Nanostruktuuri konstrueerimisel kasutati sadestusmeetodeid, mis võimaldaksid nanostruktuuri rakendamist laiapinnaliselt mis on esmatähtis rakenduse elluviimisel. Tulemuste põhjal hinnati konstrueeritud nanostruktuuride sobivust nanostruktuuride potentsiaalseks rakendamiseks kilepäikesepaneelides.

Uurimuse hüpoteesiks oli, et nanostruktuurides, kus kahe aatomkihtsadestatud  $\text{TiO}_2$  kile vahel paiknevad kulla nanoosakesed, oleks tekkivast plasmonresonantsist tingitud neelduvuse kasv kilepäikesepaneelides kõige efektiivsem.

### 3. Eksperimendis kasutatud meetodid

Kilepäikesepaneeli neelduvust suurendava kihi uurimiseks konstrueeriti nanostruktuurid, mis on esitatud tabelis 1. Nanostruktuurid konstrueeriti paralleelselt klaas- ja ränialustele.  $\text{TiO}_2$  kiled sadestati aatomkihtsadestamise (AKS) meetodil (Lisa 1) ja kulla nanoosakesed sadestati vurrkatmise meetodil (Lisa 2). Nanostruktuuride pinnastruktuuri iseloomustamiseks kasutati skanneerivat elektronmikroskoopi (SEM) (*scanning electron microscope*) ning nanostruktuuri lokaalse keemilise koostise määramiseks SEMi energiadispersiivset röntgenspektroskoopiat (EDS) (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*) (Lisa 3).  $\text{TiO}_2$  kilede faasikoostis määrati mikro-Raman spektroskoopia abil (Lisa 4),  $\text{TiO}_2$  kilede paksus ja murdumisnäitaja määrati ränialustelt spektroskoopilise ellipsomeetriga (SE) (Lisa 5). Nanostruktuurides tekkiva plasmonresonantsi uurimiseks mõõdeti ultravioletse, nähtava ja lähiinfrapuna valguse spektraalpiirkonnas UV-Vis-NIR spektrofotomeetriga (*ultraviolet-visible-near-infrared spectrophotometry*) nanostruktuuride läbilaskvus- ja neelduvusspektrid (Lisa 6).

**Tabel 1: Konstrueeritud nanostruktuuride kirjeldus, tähistus ja selgitav joonis.**

1. Nanostruktuuris ainult kulla nanoosakesed — Au-NO	
2. Nanostruktuuris Au-NO, mida katab $\text{TiO}_2$ kile — Au-NO/ $\text{TiO}_2$	
3. Nanostruktuuris ainult $\text{TiO}_2$ kile — $\text{TiO}_2$	
4. Nanostruktuuris $\text{TiO}_2$ kile, mida katavad kulla nanoosakesed — $\text{TiO}_2$ /Au-NO	
5. Nanostruktuuris kahekordne $\text{TiO}_2$ kile — $\text{TiO}_2$ / $\text{TiO}_2$	
6. Nanostruktuuris kaks $\text{TiO}_2$ kilet, mille vahel paiknevad kulla nanoosakesed — $\text{TiO}_2$ /Au-NO/ $\text{TiO}_2$	

## 3.1 Sadestusmeetodid

### 3.1.1 Aatomkihtsadestamine

Aatomkihtsadestamine (AKS) on sadestamise meetod, mille käigus aurustatud ehk gaasifaasis lähteained moodustavad alusele tahkisekile järjestikuste keemiliste pinnareaktsioonide tulemusena [35]. Igas sadestustsüklis suunatakse lähteained alusele vaheldumisi, kus teatud tingimustel on ühendite keemilised reaktsioonid tahkisega iseküllastuvad. Aatomkihtsadestamine võimaldab tsüklitena sadestada hästi kontrollitava koostisega õhukesi tahkisekilesid [36].

#### Põhimõte

Kile kasvatamiseks kasutatakse kahte lähteainet ehk prekursorit, mis suunatakse gaasifaasis kandegaasi pulsside abil alusele. Metalloksiidi kasvatamisel on metalli lähteaineks anorgaaniline ühend, mille tsentriks on metall ja mida ümbritsevad keemilised funktsionaalrühmad. Teiseks lähteaineks on oksüdeerija, milleks on tüüpiliselt veeaur. Metallitsentri ja oksüdeerija vaheliste keemiliste reaktsioonide saadusena saadakse metalloksiidi kile [37]. Aatomkihtsadestamisel on tähtis, et lähteained reageerivad pinnaga iseküllastuvalt. See tähendab, et lähteained reageerivad pinnaga seni, kuni jätkub vabu adsorptsioonitsentreid [37]. Seega saavad pinnal toimuvad keemilised reaktsioonid küllastuda ja lõppeda. Lähteaine molekulid ei reageeri iseendaga ega pinnatsentritega, mida nad loovad.

Lähteainete pulsside vahel on pausid, et vältida erinevate lähteainete segunemist reaktsioonikambris [36]. Pausidel puhastatakse reaktsioonikamber pinnatsentritega mittereageerinud molekulidest ja pinnareaktsioonide tulemusena tekkinud gaasilistest ühenditest. Reaktsioonikambri puhastamiseks sobib kandegaas, mis tüüpiliselt on inertgaas, näiteks lämmastik  $N_2$ , mis lähteainetega ei reageeri [37].

Üks sadestustsükkel koosneb tavaliselt neljast etapist [37]:

1. Lähteaine pulss: lähteaine juhitakse kandegaasiga reaktsioonikambrisse, aluse pinnale adsorbeerub tüüpiliselt metalliaatom.
2. Puhastuspulss: reaktsioonikamber puhastatakse kandegaasiga lähteainetest ja vabanetakse aluse pinnal toimuvate reaktsioonide tulemusena tekkinud gaasiühenditest.
3. Oksüdeerija pulss: reaktsioonikambrisse juhitakse kandegaasiga teine lähteaine, mille jooksul toimuvad lähteainete omavahelised keemilised reaktsioonid aluse pinnal.

4. Teine puhastuspulss: tüüpiliselt pikim pulss, kui reaktsioonikamber puhastatakse kandegaasiga lähteainete molekulidest ja tekkinud gaasiühenditest.

Ühes sadestustsüklis on kilekasv tüüpiliselt väiksem kui üks monokiht mis sisaldab sadestatava ühendi kõiki aatomeid sisaldav elementaarkiht. Paksema kile saamiseks korratakse tsüklit vajalik arv kordi. [36].

Iseküllastuva kilekasvu füüsikalised ja keemilised tingimused on igal aatomkihtsadestamise protsessil erinevad. Iga aatomkihtsadestamise protsessi iseloomustab kindel temperatuuriaken. See on temperatuurivahemik, mil kilekasv on kas vähesõltuv või mittesõltuv temperatuurist. Kasvatades kile temperatuuriaknast väljaspool, kaotab aatomkihtsadestamine iseküllastuvuse. Madalatel temperatuuridel võivad reageerimata lähteained kondenseeruda tahkise pinnale või jääda madala reaktiivsuse tõttu läbi reageerimata. Kõrgetel temperatuuridel võivad lähteained laguneda enne pinnale jõudmist või hakkab kile söövituma [37].

Kui lähteainete pulsid ja pausid on piisavalt pikad, siis kilekasv ei sõltu lähteainete auruõhust, lähteainete ja pauside pulsipikkustest. Õigesti valitud kasvutingimuste juures on seega võimalik kasvatada ühesuguse paksusega homogeenseid ja täpse faasikoostisega kilesid, mis on aatomkihtsadestamise peamised eelised. Meetodi suurimaks puuduseks on tahkisekile aeglane kasv [36].

### 3.1.2 Vurrkatmine

Vurrkatmine on kiire meetod nanoosakeste ühtlaseks jaotamiseks üle aluse tasapinna. Lahus kantakse alusele, mis pannakse suurtel kiirustel pöörlema, et lahus jaotuks tsentrifugaaljõu mõjul ühtlaselt pinnal laiali. Lahuse aurustumisel jäävad pinda katma ühtlase õhukese kile moodustanud nanoosakesed [38].

#### Põhimõte

Vurrkatmisel kasutatakse viskoosset lahust, mis koosneb sadestatava aine soolast ja lahustist, mis kantakse tilkadena fikseeritud alusele. Alus pannakse pöörlema kindlale pöörlemiskiirusele, mille tulemusena veetilgad jagunevad üle pinna. Tekib õhuke kile, mis pöörleb alusega samal kiirusel. Seejärel pöörlemiskiirust kiirendatakse ja osa lahusest lendab üle aluse äärte. Kile õheneb, lahuse kile paksust mõjutab pöörlemisel tekkiv tsentrifugaaljõud ja vedela lahuse viskoossus. Kindlal paksusel hakkab toimuma lahuse aurustamine, mis sõltub lahuses kasutatavate ainete lenduvusest. Lahuse aurustumise tõhustamiseks kuumutatakse alust ahjus, et kilest eemalduksid nii lahusti. Temperatuuri tõstes eemaldatakse nanoosakeste

sadestamiseks kasutatava lähteaine jäägid. Kuumutamise lõppedes on aluse pinnale sadestunud nanoosakesed [39] [40].

## 3.2 Analüüsimeetodid

### 3.2.1 Spektroskoopiline ellipsomeetria

Spektroskoopiline ellipsomeetria on optiline meetod õhukeste kilede paksuse ja murdumisnäitaja määramiseks, kus mõõdetakse tasapinnalt peegeldunud valguse polarisatsiooniastme muutust. Ellipsomeetri suurimateks eelisteks teiste meetodite ees on objektide kontaktivaba mõõtmine, kõrge tundlikkus peegeldunud valguse faasinihke mõõtmisel ja uuritavate objektide lai mõõtevahemik, ulatudes üksikutest aatomkihtidest kuni mikromeetri paksuste kiledeni [41].

#### Põhimõte

Proovi tasapinnale langev lineaarselt polariseeritud valgus on peale peegeldumist pinnalt tüüpiliselt elliptiliselt polariseeritud. Peegeldunud valgus sisaldab kahte elektrivälja komponenti: s-polariseeritud elektrivälja komponent on langemistasandiga risti ja p-polariseeritud elektrivälja komponent on langemistasandiga paralleelne [41]. Valguse peegeldumisel pinnalt on elektrivälja komponentidel erinevad amplituudid, samuti omavad komponendid üksteise suhtes faasivahet. Spektroskoopiline ellipsomeetria mõõdab erinevatel valguse lainepikkustel antud kahe komponendi polarisatsiooniastmete suhet läbi p- ja s-komponentide amplituudide suhte  $\Psi$  ja faasivahe  $\Delta$ . Valguskiire pealelangemisnurk valitakse Brewsteri nurga lähedale, et peegeldunud valguse komponentide amplituudide suhe oleks maksimaalne. Pooljuhtkilede karakteriseerimisel on pealelangemisnurk tüüpiliselt 70-80°. Mõõtmistulemuste interpreteerimine  $\Psi$  ja  $\Delta$  absoluutväärtuste kaudu on keerukas, mistõttu konstrueeritakse andmete analüüsiks optiline mudel. Optiline mudel koosneb proovi erinevatest kihtidest, mis on erinevate paksuste ja kompleksete murdumisnäitajatega. Andmete analüüsil modelleeritakse kilede murdumisnäitajad määratakse optilise mudeli ja mõõdetud  $\Psi$  ja  $\Delta$  järgi. Kuna õhukestes kiledes on valguse neeldumine väike, tekib valguse mitmekordsel peegeldumisel kilede pindadelt valguse interferents. Valguse interferentsimustri alusel määratakse kilede paksused [42].



### 3.2.2 Skaneeriv elektronmikroskoop

Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) on seade mikrostruktuuride pinnastruktuuri visualiseerimiseks, kus objekti pinda skaneeritakse elektronikiirega. Elektronikiirega saab ületada difraktsioonilimiiti, mis optilistes mikroskoopides on suurimaks puuduseks väga väikeste objektide vaatlemisel [43]. SEMi energiadiispersiivse röntgenspektromeetri abil saab määrata uuritava materjali sondeeritavas ruumalas keemilist koostist.

#### Põhimõte

Kõrget energiat omav elektronkiir fookuseeritakse kindlasse punkti, mis skaneerib üle kindla proovi pindala. Proovist saabuval signaalil, mis tekivad elektronide elastsetest ja mitteelastsetest interaktsioonidest prooviga, muudetakse üheks visuaalseks signaaliks kiirekatoodil (*cathode ray tube*). Elastset hajumist põhjustab proovile pealelangevate elektronide põrkumine proovi aatomi tuumadelt või sarnase energiaga valentselektronidelt, kus elektroni kõrvalekalle pealelangemisnurgast on suur ja energiakadu väike. Elastset hajuvaid elektrone, mille kõrvalekaldenurk on üle 90°, nimetatakse tagasihajuvateks elektronideks. Tagasihajuvate elektronide detekteerimisel saadavad signaalid annavad pildi loomiseks vajalikku informatsiooni pinna kompositsioonist ja topograafiast. Tagasihajuvate elektronide signaalidest loodava pildi lahutusvõime on kuni 1 µm. Suurema lahutusvõime saamiseks detekteeritakse mitteelastselt hajuvaid elektrone, mida nimetatakse sekundaarelektronideks. Mitteelastsed elektronid tekivad, kui elektronkiir ergastab proovi aatomeid. Aatomite ionisatsioonil vabanevate elektronide energia on madalam, mida on lihtsam detekteerida. Sekundaarelektrone kasutatakse pinnatekstuuri ja kareduse kontrasti visualiseerimiseks. Topograafiline pilt sõltub sellest, kui palju elektrone detektorile jõuab. Sekundaarelektronides signaalidest moodustatud pildi lahutusvõime on kuni 10 nm [43]. EDS analüüsil interakteerub fookuseeritud elektronkiir aatomite sisemise kihi elektronidega, mis lüüakse aatomitest välja. Aatomid on ergastatud olekus, sest sisemisele elektronkatile jääb tühimik. Ergastatud aatom saab relakseeruda tagasi algolekusse, kui välimise kihi elektron täidab sisemise kihi tühimiku. Igale elemendile karakteristlik energiavahe, mis elektroni üleminekul vabaneb, kiiratakse välimise kihi elektronina või röntgenkiirgusena, mis detekteeritakse pooljuhtdetektoril. Röntgenspektris saadud karakteristlike piikide alusel määratakse materjali keemiline koostis [43].

### 3.2.3 Mikro-Raman spektroskoopia

Mikro-Raman spektroskoopia on spektroskoopiline meetod materjali faasikoostise määramiseks. Raman hajumine baseerub monokromaatse valguse mitte-elastsel hajumisel uuritava aine molekulidelt. Valguse kvandid interakteeruvad uuritava aine molekulidega, mille tulemusena hajuvad detektorisse tagasi kas esialgsest madalama või kõrgema energiaga kvandid. Antud kvantide energiatega erinevus annab informatsiooni materjalis võnkuvate molekulide kohta [44].

#### Põhimõte

Mikro-Raman spektromeetriga valgustatakse uuritavat objekti monokromaatse laserivalgusega. Valgustatud täpist hajuv elektromagnetkiirgus juhitakse läbi läätse monokromaatorisse. Elastselt hajunud kvandid, mille energia on võrdne pealelangeva kiirguse kvantidega, lahutatakse maha. Raman hajumisel tekkivad kvandid kogutakse detektoril. Iseeneseslikult on Raman hajumise intensiivsus väga nõrk, suurimaks probleemiks on Raman hajumist eraldada Rayleigh' ehk elastselt hajumisest. Seetõttu kasutatakse monokromaatset ja intensiivset valgust, mida pakub laser. Ramani hajumise intensiivsus sõltub kiiratud kvantide arvust. Ramani nihe ehk kvantide energiatega vahet iseloomustatakse spektris lainearvu järgi. Ramani hajumisel kasutatakse ühte ergastuslainepikkust, see tähendab, et erinevatele lainearvude juures paiknevad piigid vastavad kindlate molekulide võnkumistele ja nendelt hajunud kvantidele [44].

Ramani efekt tekib, kui elektromagnetkiirgus langeb polariseeritavale molekulile ning interakteerub molekuli polariseeritava elektrontiheduste ja sidemetega. Iseenesesliku Raman efekti korral, mil toimub mitteelastne valguse hajumine, ergastab kindla energiaga footon molekuli virtuaalsele energianivoole. Relakseerudes tagasi madalamale energianivoole, kiiratakse tagasi vastavalt kas madalama (Stokes'i) või kõrgema (Anti-Stokes'i) energiaga kvant kui pealelangenuks kvant. Raman hajumise tulemusel asub molekul nüüd endisega võrreldes erinevas vibratsioonilises ja rotatsioonilises olekus kui enne. Energia erinevus nende kahe oleku vahel põhjustab kiirgava footoni lainepikkuse nihke ergastuslainepikkuse suhtes. Kui lõplik molekuli vibratsioonilise energia alamnivoo on kõrgema energiaga kui esialgne, siis on mitteelastselt hajunud footon nihkunud madalamale sagedusele, mida peetakse Stokes'i nihkeks. Kui lõplik vibratsiooniline energia alamnivoo on madalama energiaga kui esialgne, siis on hajunud footon nihkunud kõrgemale sagedusele, mida peetakse Anti-Stokes'i nihkeks.

Raman spektroskoopias mõõdetakse enamjaolt Stokes'i kvante. Anti-Stokes'i kvante kiirgavaid molekule on palju keerulisem määrata [45].

### 3.2.4 Spektrofotomeetria

Spektrofotomeetria on spektroskoopiline meetod õhukeste kilede optiliste omaduste mõõtmiseks. Integreeriva sfääriga UV-Vis-NIR spektrofotomeeter võimaldab mõõta õhukeste kilede täielikku peegelduvust ja läbilaskvust lainepikkuste vahemikus 300-2000 nm [46]. Õhukeste kilede neelduvus leitakse arvutusega mõõdetud peegelduvuse ja läbilaskvuse kaudu (Lisa 6).

#### Põhimõte

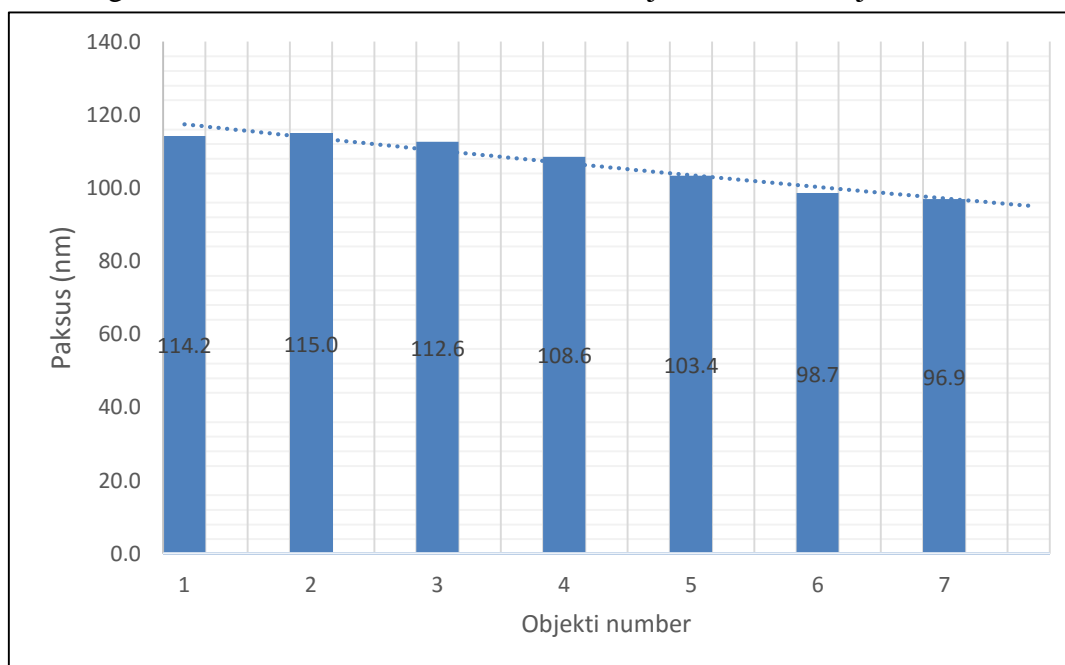
Kui valguslaine interakteerub materjaliga, neelavad aatomid või molekulid kindla energia pealelangevast valgusest. Selle tulemusena toimub aatomites või molekulides elektroonsed üleminekud, kus elektronid ergastatakse madalamast energiatasemest kõrgemale energiatasemele. Valguskiir, mis langeb õhukese kile pinnale, võib peegelduda või diffuusselt peegelduda pinnalt, läbida materjali, neelduda materjalis või murduda materjali. Eelmainitud nähtuste teke sõltub pealelangeva valguskiire pealelangemisnurgast. Tüüpilistes spektrofotomeetrites mõõdetakse läbilaskvust proovides, mida läbides valguskiir ei murdu ega haju. Läbilaskvuse leidmiseks võrreldakse proovile pealelangenuid valguse intensiivsust kile läbinud valguse intensiivsusega [47]. Õhukestes kiledes toimub proovi läbinud valguse hajumine või valguse hajuspeegeldumine (*diffuse reflection*) kile piirpindadelt. Hajuspeegeldunud ja hajunud valgus ei jõua tüüpiliselt detektorini, mis muudab mõõtmise ebatäpseks. Seepärast kasutatakse integreerivat sfääri, mille sfääriline sisepind on kaetud materjaliga, millel on väga suur difuusne peegelduvus. Proovilt algselt peegeldunud valgus peegeldub difuusselt mitmeid kordi sfääri siseseinalt kuni jõuab detektorini või neeldub proovis [46]. Läbilaskvus- ja peegelduvusspektrite mõõtmisel on integreeriva sfääri konfiguratsioonid erinevad. Läbilaskvusspekter mõõdetakse referentsobjekti suhtes, kus integreeriva sfääri esikülje kõõludel paiknevad uuritav objekt ja referentsobjekt. Peegelduvusspekter mõõdetakse standardobjekti, BaSO<sub>4</sub>, suhtes, mille peegelduvus on ligikaudu 100%. Integreeriva sfääri tagaküljel paikneb esmalt standardobjekt, millest mõõdetakse standardobjekti baasijoon. Seejärel asendatakse standardobjekt uuritava objektiga ning mõõdetakse peegelduvusspekter (Lisa 6).

## 4. Tulemused ja analüüs

### 4.1 Nanostruktuuride iseloomustamine

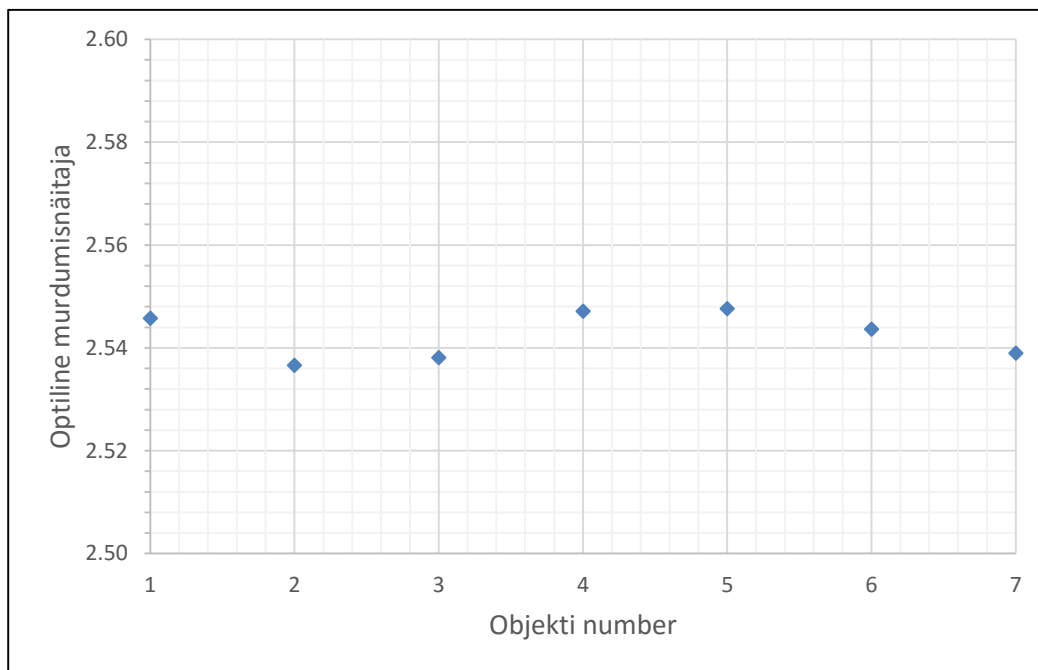
Aatomkihtsadestamisel sadestati paralleelselt klaas- ja ränialustele  $\text{TiO}_2$  kiled. Ellipsomeetriga mõõdetud ränialustele sadestatud  $\text{TiO}_2$  kilede paksused on esitatud joonisel 5. Sadestatud  $\text{TiO}_2$  kile keskmine paksus on 107(4) nm. Kilede paksuste erinevus tuleneb objektide asukohast reaktsioonikambris. Alustele suunatud lähteainete voog ja molekulaarne kontsentratsioon on suurem reaktsioonikambri eesotsas. Tõenäoliselt selle tulemusena on reaktoris eespool ehk lähteainete sisselakeavadele lähemal asetsevate objektide 1-3 paksus suurem kui objektidel 6-7.

Ellipsomeetriga mõõdetud  $\text{TiO}_2$  kilede murdumisnäitajad on esitatud joonisel 6. Vaatamata



**Joonis 5: Ellipsomeetriga mõõdetud ränialustele sadestatud  $\text{TiO}_2$  kile paksus.**

paksuste erinevusele, on kilede murdumisnäitaja väärtused ligikaudu võrdsed. Lainepikkusel 633 nm mõõdetud kilede murdumisnäitaja keskmiseks väärtuseks on 2,54(1). Anataasi faasi  $\text{TiO}_2$  kile optiline murdumisnäitaja sõltub kile sadestamise meetodist. Aarik *et. al* [32] leidsid, et aatomkihtsadestamise meetodil samade lähteainetega ( $\text{TiCl}_4$  ja  $\text{H}_2\text{O}$ ) sadestatud anataasi faasis  $\text{TiO}_2$  kile murdumisnäitaja lainepikkusel 633 nm on 2,5.

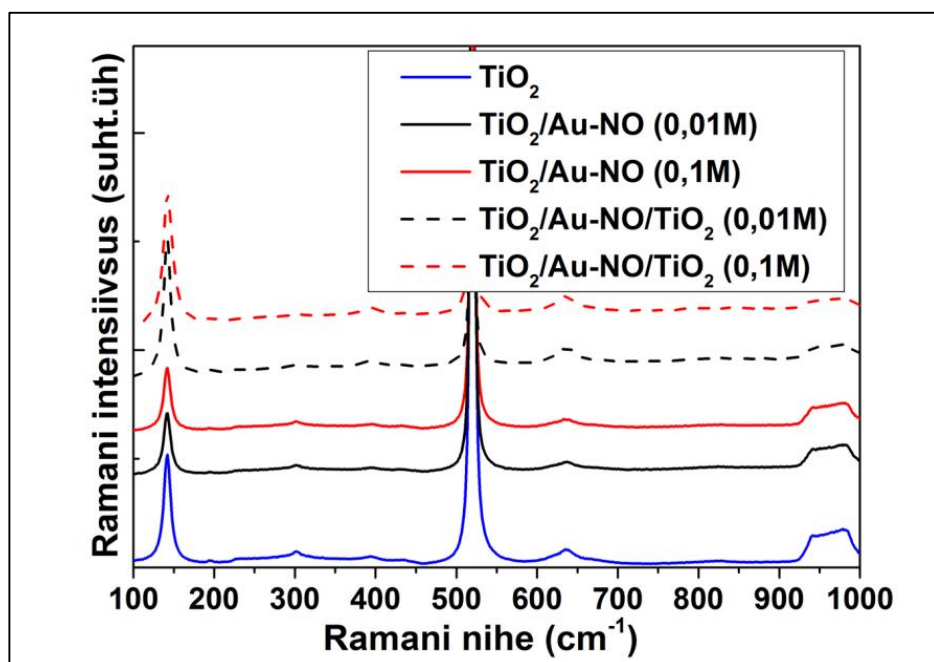


**Joonis 6: Ellipsomeetriga mõõdetud ränialusele sadestatud TiO<sub>2</sub> kile murdumisnäitaja lainepikkusel 633 nm.**

Teisel aatomkihtsadestamisel sadestati TiO<sub>2</sub> kile alustele, mis olid juba kulla nanoosakestega kaetud, et saada nanostruktuurid Au-NO/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, ja TiO<sub>2</sub>/Au-NO/TiO<sub>2</sub> (Tabel 1). Ellipsomeetriga mõõdetud ränialustele sadestatud kile keskmine paksus oli 97(3) nm ja murdumisnäitaja 2,51(2).

Ramanhajumisel määrati aatomkihtsadestamisel ränialustele sadestatud TiO<sub>2</sub> kilede faasikoostis. Joonisel 7 on esitatud nanostruktuuride TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/Au-NO ja TiO<sub>2</sub>/Au-NO/TiO<sub>2</sub> Ramanhajumise spektritel on selgelt näha anataasi faasile iseloomulik piik 142 cm<sup>-1</sup> juures [48]. Tugeva intensiivsusega piik 520 cm<sup>-1</sup> on iseloomulik ränialusele, piigid 635 cm<sup>-1</sup> ja 950 cm<sup>-1</sup> juures on iseloomulikud ränioksiidile SiO<sub>2</sub>, mis on oksüdeerunud räni kiht TiO<sub>2</sub> kile ja ränialuse vahel (Lisa 2 tabel 2).

Määrati ka ränialusel nanostruktuuri TiO<sub>2</sub>/Au-NO (0,01M) sondeeritavas ruumalas keemiline koostis. Keemiline koostis määrati EDS röntgenanalüüsiga SEMi kasutades. TiO<sub>2</sub> kilest ja selle peale sadestatud kulla nanoosakestest struktuuri röntgenanalüüs näitas, et sondeeritavas ruumaalas oli 64,4% hapnikku, 32,2% titaani, 3,4% kulda. Hapniku massiprotsent on kaks korda suurem titaani massiprotsendist, mis viitab TiO<sub>2</sub> kile olemasolule. Röntgenanalüüs viitab samuti kulla nanoosakeste olemasolule TiO<sub>2</sub> kile pinnal.



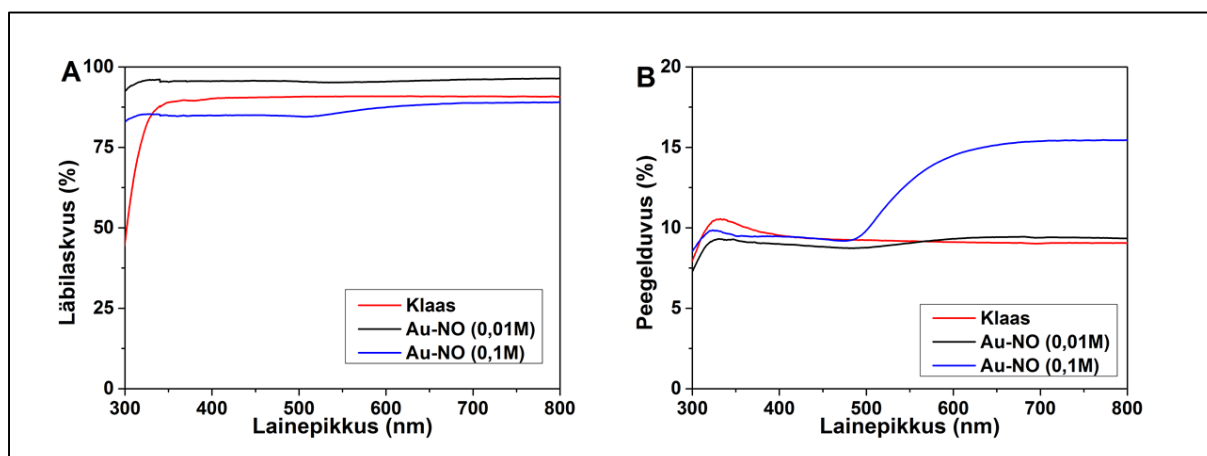
Joonis 7: Ramanhajumise spekter  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}$  ja  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}/\text{TiO}_2$  nanostruktuuridest



## 4.2 Plasmonresonantsi määramine ja kulla nanoosakeste iseloomustamine

### 4.2.1 Nanostruktuurid Au-NO ja Au-NO/TiO<sub>2</sub>

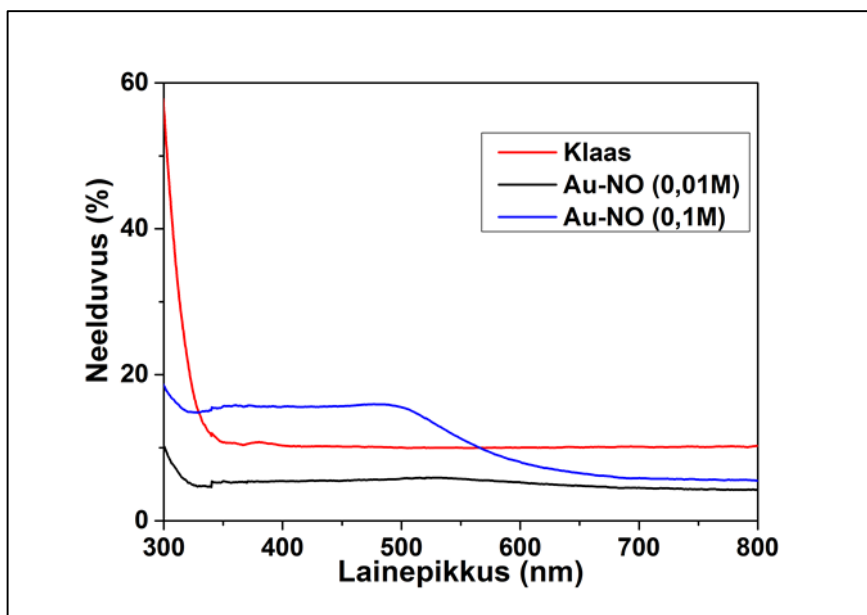
Nanostruktuuri Au-NO ja klaasi läbilaskvus- ja peegelduvusspektrid on esitatud joonisel 8. Joonisel 8 on klaasi läbilaskvus- ja peegelduvusspektrid, sest Au-NO on klaasaluse peal. Läbilaskvusspekter on mõõdetud klaasi suhtes, seega on näha ainult kulla nanoosakestele iseloomulikku läbilaskvust, mis informatsiooni juurde ei anna. (Joonis 8A). Peegelduvusspektril on klaasi spekter õigustatud, sest Au-NO katavad klaasi mitteühtlase kihina. Nanostruktuuride 0,01M ja 0,1M Au-NO peegelduvusspektrites esineb peegelduvusmiinimum sarnaselt lainepikkusel 490 nm (joonis 8B). Spektraalpiirkonnas lainepikkuste vahemikus 500 nm ja 800 nm toimub 0,1M Au-NO nanostruktuuri peegelduvuses järsk kasv, 0,01M nanostruktuuri peegelduvus on samas vahemikus sarnane valguse peegelduvusega klaasilt.



**Joonis 8: Nanostruktuuride Au-NO ja klaasi läbilaskvus- (A) ja peegelduvusspektrid (B), Au-NO sadestamisel kasutati vastavalt 0,01M ja 0,1M HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O lahust.**

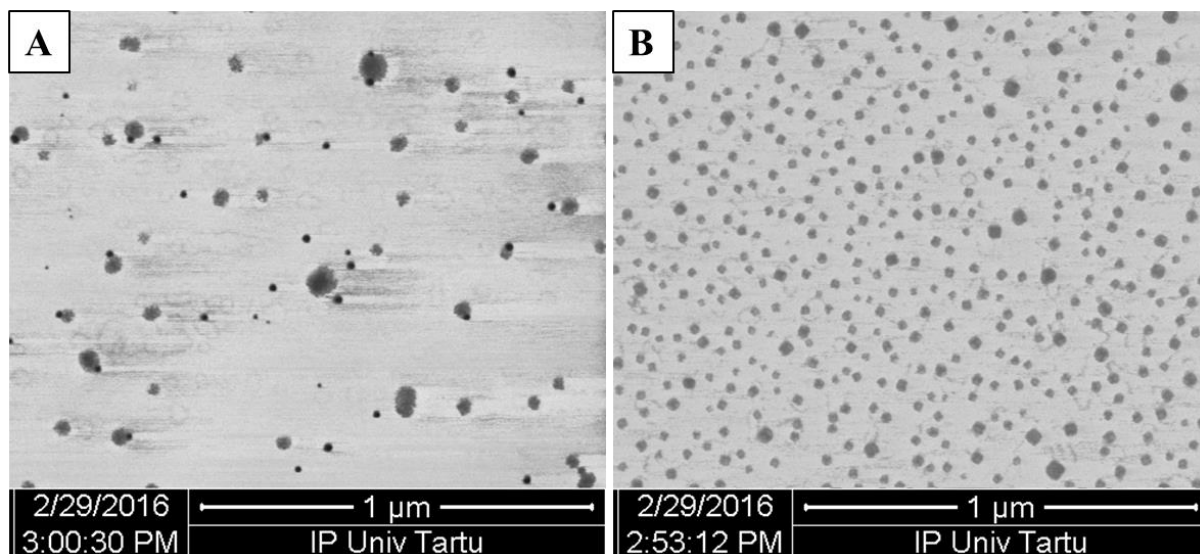
Nanostruktuuri Au-NO ja klaasi neelduvusspekter on esitatud joonisel 9. Alates nähtava spektraalpiirkonna algusest lainepikkusel 350 nm kasvab valguse neelduvus nii 0,01M ja 0,1M Au-NO nanostruktuuris. 0,01M Au-NO nanostruktuuril tekib nõrga intensiivsusega neelduvusmaksimum lainepikkusel 530 nm. 0,1M Au-NO nanostruktuuril tekib tugevama intensiivsusega neelduvusmaksimum lainepikkusel 510 nm. Seejärel väheneb neelduvus, kuni langeb 0,01M Au-NO neelduvusega samale tasemele. Oja-Acik *et. al* [23] leidsid, et klaasile HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O lahusest sadestatud Au-NO poolt tingitud plasmonresonantsi maksimum tekib

lainepikkusel 540 nm, mis on ligilähedane 0,01M ja 0,1M nanostruktuuridel leitud neelduvusmaksimumide asukohaga. Seega viitavad 0,01M ja 0,1M Au-NO nanostruktuuride neelduvusmaksimumid plasmonresonantsi tekkele. Kirjandusele vastavalt sõltub plasmonresonantsi maksimumi asukoht metalli nanoosakeste suurusest [11]. Seega tuleb vaadelda erinevatel  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  lahuse kontsentratsioonidel sadestatud Au-NO keskmist suurust.



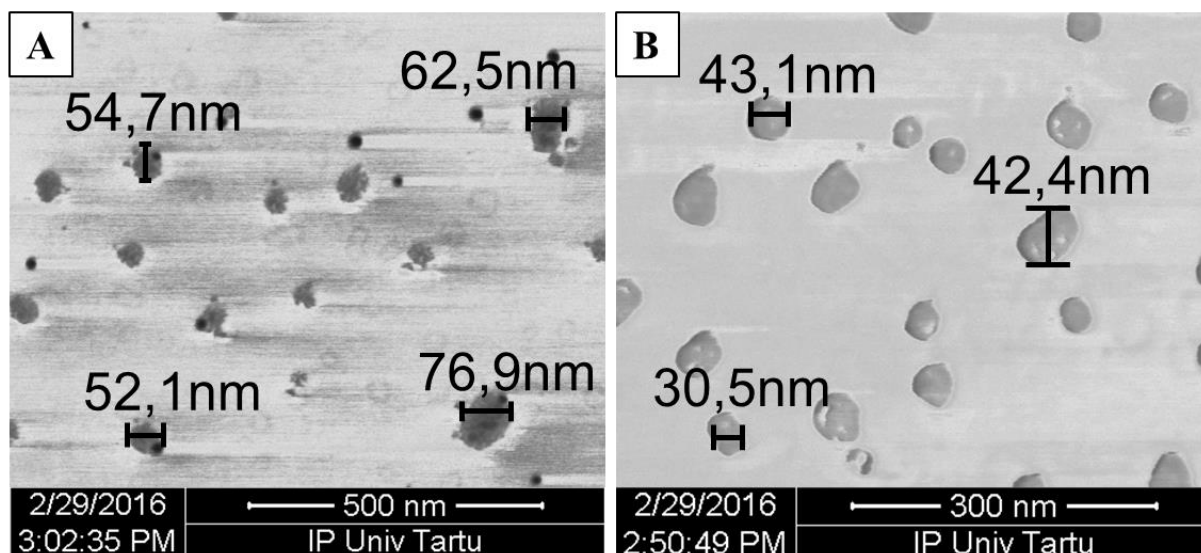
**Joonis 9: Nanostruktuuride Au-NO ja klaasi neelduvusspekter, Au-NO sadestamisel kasutati vastavalt 0,01M ja 0,1M  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  lahust.**

SEMi piltidel (Joonis 10) on näha tumedad Au-NO, mis katavad heledat klaasaluse pinda. 0,01M  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  lahusega sadestatud Au-NO (Joonis 10A) katavad pinda hõredalt ning osakeste keskmine suurus on varieeruv üle klaasaluse pinna. 0,1M lahuse korral katavad Au-NO klaaspinda tihedalt ja osakeste keskmine suurus on ühtlane kogu aluspinna ulatuses (Joonis 10B). Nõrga intensiivsusega plasmonresonantsi tekke põhjuseks 0,01M Au-NO nanostruktuuris (Joonis 9) võib olla kulla osakeste hõre paiknemine klaasaluse pinnal.



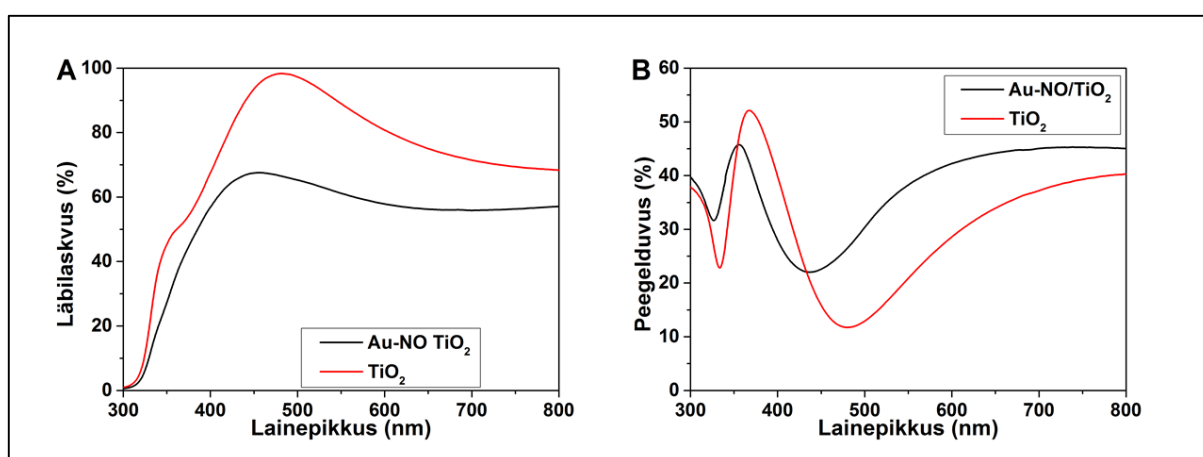
**Joonis 10: Klaasalusele sadestatud Au-NO, kasutades 0,01M (A) ja 0,1M (B)  $\text{H[AuCl}_4\text{]} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  lahust**

0,01M  $\text{H[AuCl}_4\text{]} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  lahusega sadestatud Au-NO diameetrid erinevad vahemikus 44 nm ja 84 nm (Joonis 11A). Nanoosakeste läbimõõdud mõõdeti SEMi programmi abil. Saadud läbimõõtudest arvutati aritmeetiline keskmine. Keskmine nanoosakese diameeter on 63 nm. 0,1M lahuse korral varieeruvad sadestatud Au-NO diameetrid vahemikus 31 nm ja 44 nm (joonis 11B). Keskmine nanoosakese diameeter on 37 nm.  $\text{H[AuCl}_4\text{]} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  lahuse kontsentratsiooni suurendamisel katavad Au-NO klaasaluse pinda ühtlasemalt, nanosakeste keskmine suurus vähenes ning keskmise suuruse varieeruvus oli väiksem. Oja *et. al* [23] leidsid, et suurema Au-NO keskmise suuruse korral toimub plasmonresonantsi maksimumi nihe suurema lainepikkuse juurde. Nõrgalt tekkinud plasmonresonantsi maksimumi nihe (lainepikkuselt 510 nm lainepikkusele 540 nm) 0,01M nanostruktuuridel olla tingitud suurematest kulla nanoosakestest 0,1M lahuse korral (Joonis 11A).



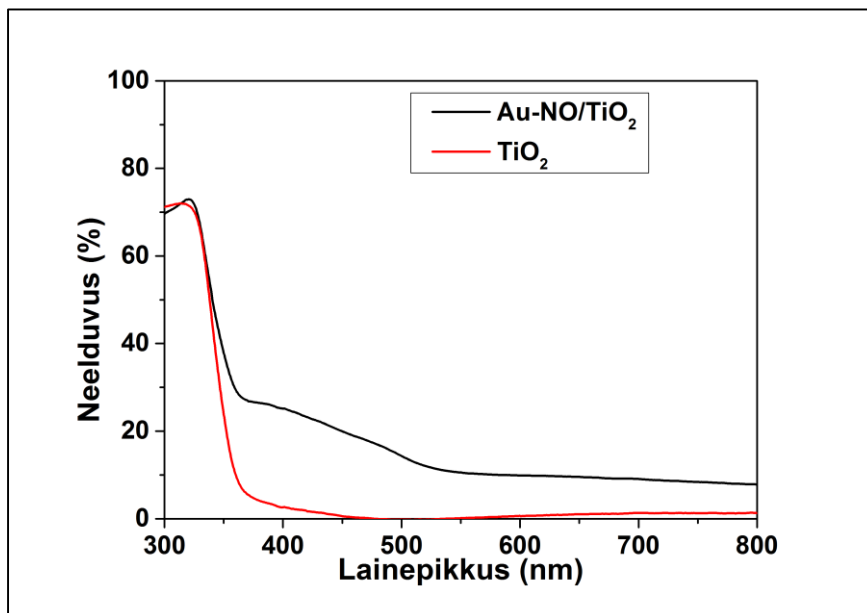
**Joonis 11: Klaasalusele sadestatud Au-NO. Au-NO sadestati vastavalt 0,01M (A) ja 0,1M (B)  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  lahusega.**

Plasmonresonantsi mõjutab oluliselt metalli nanoosakesi ümbritsev dielektriline keskkond. Plasmonresonantsi maksimumi nihe suuremale lainepikkusele on tingitud metalli nanoosakeste katmisest dielektrilise kilega [22] [23] [25]. 0,1M  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  lahusest sadestatud Au-NO peale sadestati  $\text{TiO}_2$  kile, et uurida tekkiva plasmonresonantsi asukoha võimalikku muutust võrreldes  $\text{TiO}_2$  nanostruktuuriga. Au-NO/ $\text{TiO}_2$  ja  $\text{TiO}_2$  nanostruktuuride läbilaskvus- ja peegelduvusspektrid on esitatud joonisel 12. Au-NO/ $\text{TiO}_2$  kile läbilaskvus on suurem (Joonis 12A) ja peegelduvus on suurem kui  $\text{TiO}_2$  nanostruktuuril (Joonis 12B) Soovitav läbilaskvusmiinimum tekib lainepikkuste vahemikus 650 nm ja 700 nm.



**Joonis 12: Nanostruktuuri Au-NO/ $\text{TiO}_2$  läbilaskvus- (A) ja peegelduvusspektrid (B).**

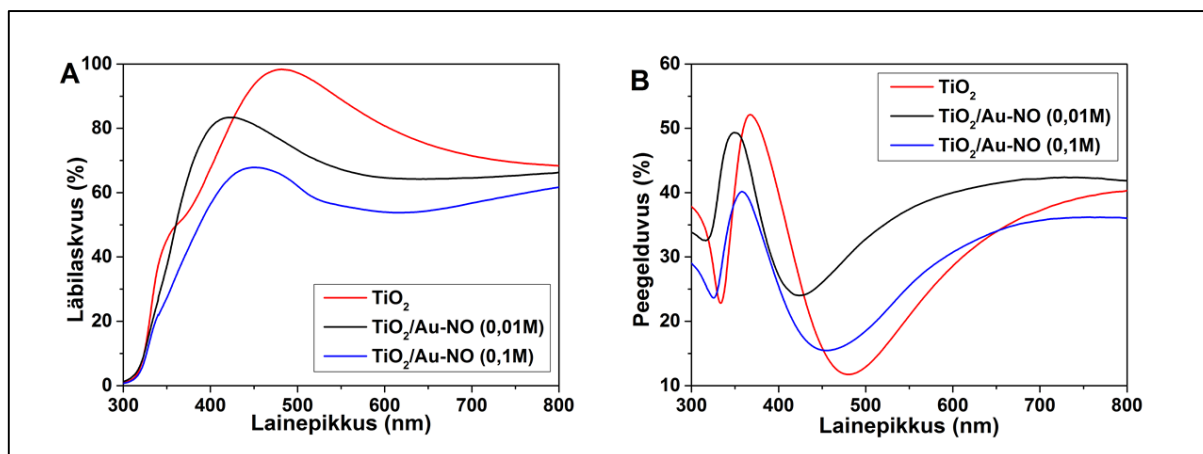
Nanostruktuuri Au-NO/TiO<sub>2</sub> ja klaasi neelduvusspekter on esitatud joonisel 13. Neelduvus on kasvanud nähtava valguse spektraalpiirkonnas Au-NO/TiO<sub>2</sub> tõusnud, kuid plasmonresonantsile iseloomulikku neelduvusmaksimumi ei teki.



**Joonis 13: Nanostruktuuride Au-NO/TiO<sub>2</sub> ja TiO<sub>2</sub> neelduvusspekter.**

#### 4.2.2 Nanostruktuurid TiO<sub>2</sub> ja TiO<sub>2</sub>/Au-NO

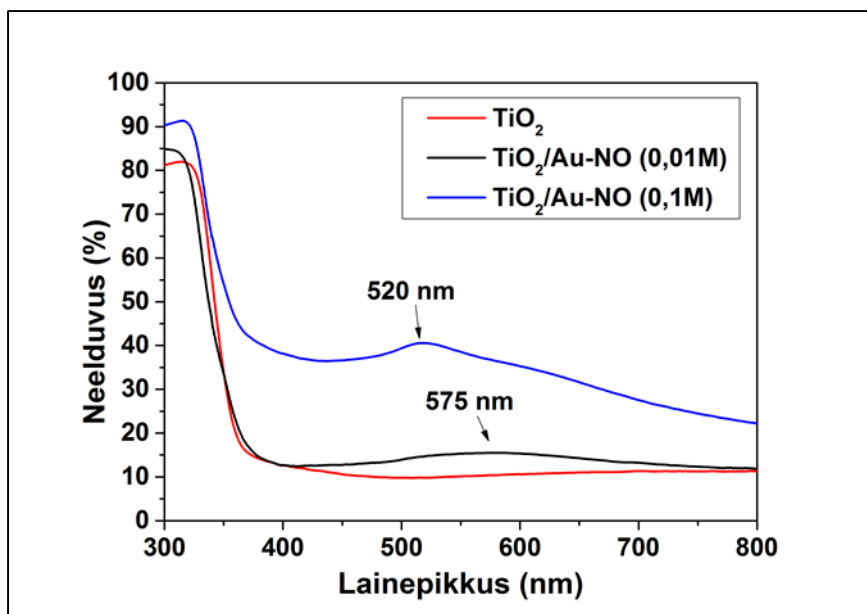
Nanostruktuuride TiO<sub>2</sub> ja TiO<sub>2</sub>/Au-NO läbilaskvus- ja peegelduvusspektrid on esitatud joonisel 14. Läbilaskvusspektril (Joonis 14A) on näha, et TiO<sub>2</sub>/Au-NO nanostruktuuride läbilaskvus on võrreldes TiO<sub>2</sub> nanostruktuuriga väiksem. TiO<sub>2</sub>/Au-NO (0,01M) ja TiO<sub>2</sub>/Au-NO (0,1M) läbilaskvusmiinimum tekib lainepikkusel 620nm. Peggelduvusspektril (Joonis 14B) on TiO<sub>2</sub>/Au-NO nanostruktuuride peegelduvus nähtava valguse spektraalpiirkonnas suurem kui TiO<sub>2</sub> nanostruktuuril. Suurim peegelduvus on TiO<sub>2</sub>/Au-NO (0,01M) nanostruktuuril.



**Joonis 14: Nanostruktuuride TiO<sub>2</sub> ja TiO<sub>2</sub>/Au-NO läbilaskvus- (A) ja peegelduvusspektrid (B)**

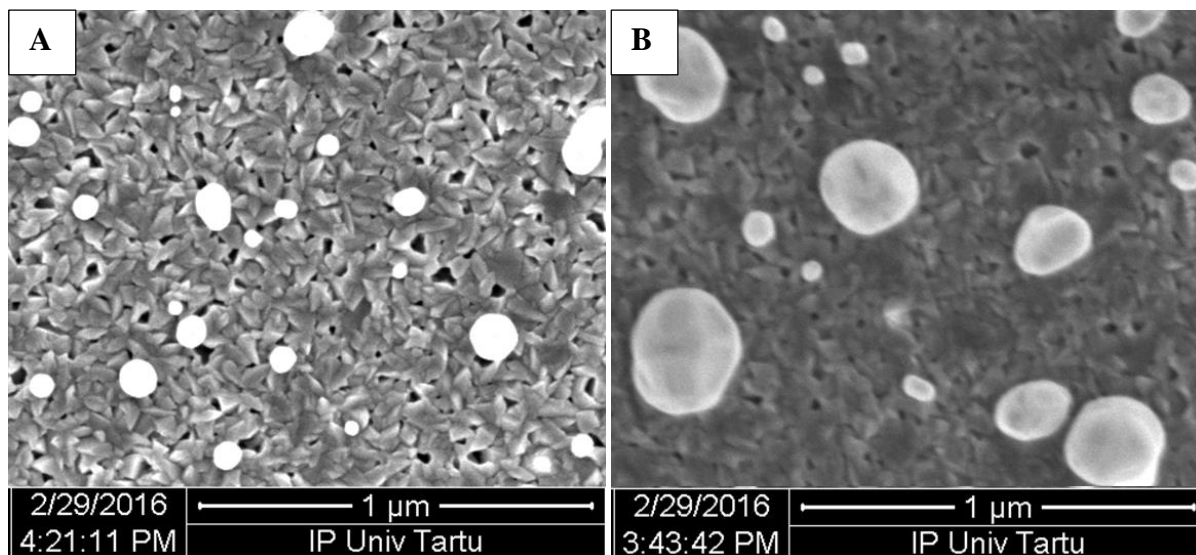
TiO<sub>2</sub> ja TiO<sub>2</sub>/Au-NO nanostruktuuride neelduvusspektrid on esitatud joonisel 15. TiO<sub>2</sub>/Au-NO (0,01M) nanostruktuuril tekib plasmonresonants maksimumiga lainepikkusel 575 nm, mis suurendab nanostruktuuri neelduvust võrreldes TiO<sub>2</sub> nanostruktuuriga. TiO<sub>2</sub>/Au-NO (0,1M) nanostruktuuri plasmonresonantsi maksimum tekib lainepikkusel 520 nm. Nanostruktuuri neelduvus on märgatavalt suurem TiO<sub>2</sub> ja TiO<sub>2</sub>/Au-NO (0,01M) nanostruktuuridest. Oja-Acik *et.al* [23] kulla nanoosakestega kaetud sol-gel meetodil sadestatud TiO<sub>2</sub> kilel, mille murdumisnäitaja oli 2,1 lainepikkusel 633 nm, tekkisid erineval HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O lahuse kontsentratsioonil plasmonresonantsi maksimum vastavalt lainepikkusel 600 nm ja 650 nm. Aatomkihtsadestamisel sadestatud TiO<sub>2</sub> kile murdumisnäitaja väärtus lainepikkusel 633 nm on 2,5, mis on suurem sol-gel meetodil sadestatud kilest [23]. Keskkonna dielektrise läbitavuse suurendamisel suureneb tekkiva plasmonresonantsi maksimumi lainepikkus [11], kuid antud juhul tekkis plasmonresonantsi maksimum kõrgema dielektrilise läbitavusega TiO<sub>2</sub> kile korral väiksemal lainepikkusel (joonis 15). Plasmonresonantsi maksimumi nihe võid sõltuda ka kulla nanoosakeste suurusest [11]. Oja-Acik *et. al* [23] Au-NO olid sadestatud 0,01M ja 0,1M HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O lahusest, keskmine suurus oli vastavalt 36 nm ja 56 nm.





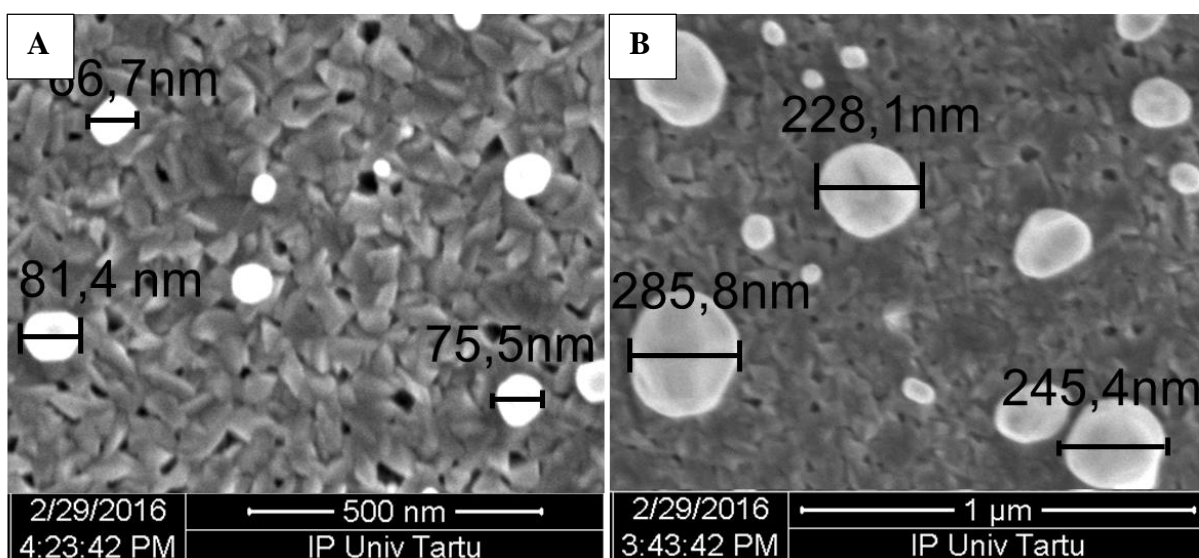
**Joonis 15: Nanostruktuuride TiO<sub>2</sub>/Au-NO ja TiO<sub>2</sub> neelduvusspektrid.**

SEMi pildidel (Joonis 16) katavad vastavalt 0,01M ja 0,1M HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O lahusega sadestatud Au-NO TiO<sub>2</sub> kile pinda. Mõlema lahuse kontsentratsioonil katavad Au-NO kile pinda hõredalt. 0,01M lahuse korral on Au-NO ühtlasema suurusega (Joonis 16A), 0,1M lahuse korral on osakeste suurus on varieeruv (Joonis 16B). 0,1M lahuse korral on tekkinud suuremaid osakeste klastreid, mida ümbritsevad väikesed osakesed.



**Joonis 16: TiO<sub>2</sub> kilele sadestatud Au-NO, kasutades 0,01M (A) ja 0,1M (B) HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O lahust**

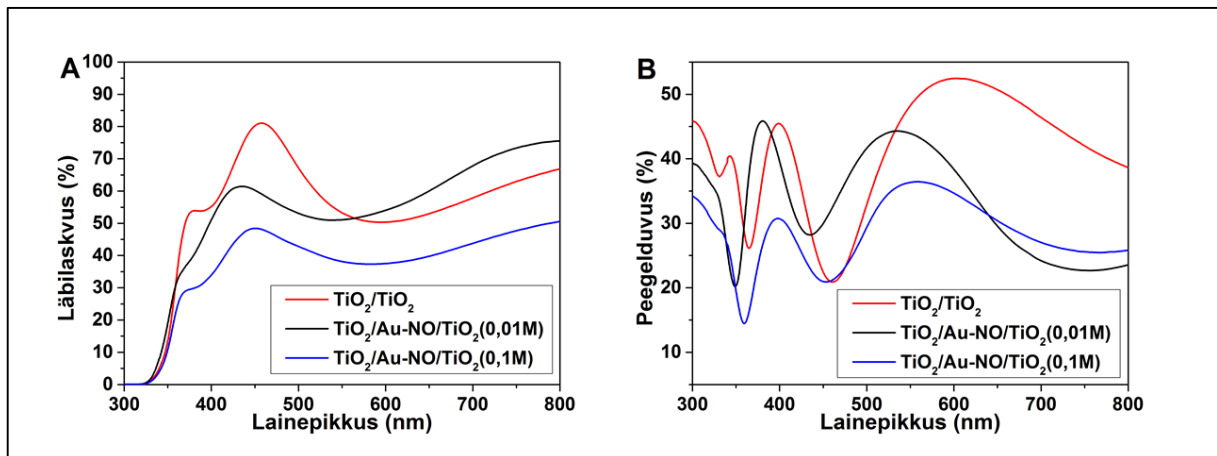
0,01M lahuse korral varieeruvad sadestunud osakeste diameetrid vahemikus 40 nm ja 108 nm (Joonis 17A). Keskmine nanoosakese diameeter on 77 nm. 0,1M lahuse korral varieeruvad Au-NO diameetrid vahemikus 131 nm ja 311 nm (Joonis 17B). Keskmine nanoosakese diameeter on 231 nm. TiO<sub>2</sub> kilel kasvanud Au-NO on 0,1M lahuse juures on kordades suuremad kui 0,01M lahuse korral. Võrreldes klaasalusele sadestatud kulla nanoosakestega, on HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O lahuse kontsentratsiooni suurendamisel sadestunud suuremad Au-NO. Sarnaselt Au-NO nanostruktuuriga on 0,1M Au-NO tekitatud plasmonresonants madalamal lainepikkusel kui 0,01M Au-NO. Kuigi klaasalusele sadestunud Au-NO olid kõrgema HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O lahuse kontsentratsioonil väiksemad, siis TiO<sub>2</sub> kilele on sadestunud suurema keskmise suurusega Au-NO.



**Joonis 17: TiO<sub>2</sub> kilele sadestatud Au-NO diameetrid, kasutades 0,01M (A) ja 0,1M (B) HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O lahust**

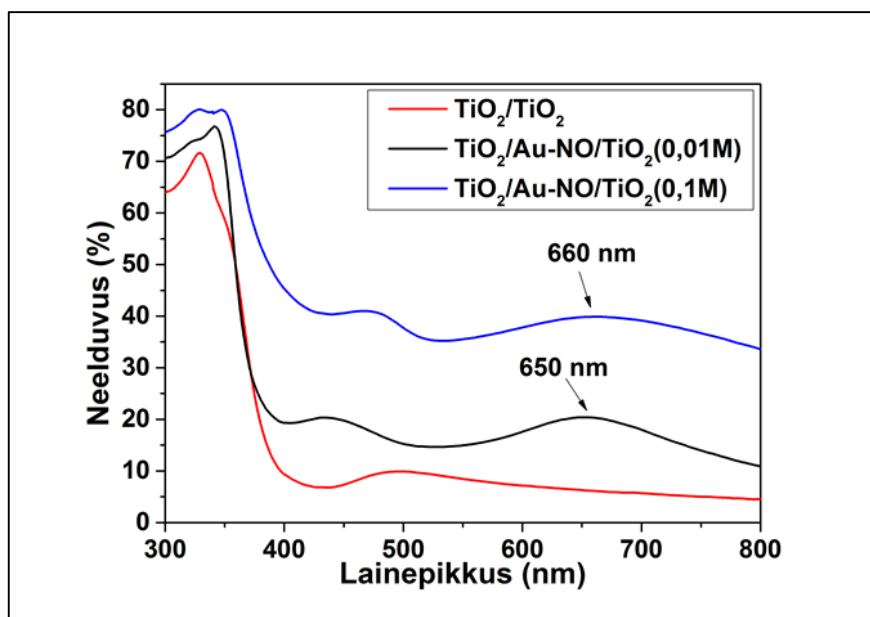
#### 4.2.3 Nanostruktuurid TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ja TiO<sub>2</sub>/Au-NO/TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ja TiO<sub>2</sub>/Au-NO/TiO<sub>2</sub> nanostruktuuride läbilaskvus- ja peegelduvusspektrid on esitatud joonisel 18. Läbilaskvusspektril (Joonis 18A) on näha, et TiO<sub>2</sub>/Au-NO/TiO<sub>2</sub> nanostruktuuride läbilaskvus on nähtava valguse alas TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanostruktuurist madalam, välja arvatud lainepikkuse 560 nm juures, kus TiO<sub>2</sub>/Au-NO/TiO<sub>2</sub> (0,01M) läbilaskvus kasvab suuremaks. TiO<sub>2</sub>/Au-NO/TiO<sub>2</sub> (0,01M) läbilaskvusmiinimum asub lainepikkusel 540 nm, TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> läbilaskvusmiinimum lainepikkusel 590 nm. Kõige madalama läbilaskvusega on nanostruktuur TiO<sub>2</sub>/Au-NO/TiO<sub>2</sub> (0,1M), mille läbilaskvusmiinimum tekib lainepikkusel 500 nm. Nanostruktuuride peegelduvusspektrid on ligikaudu samasugused.



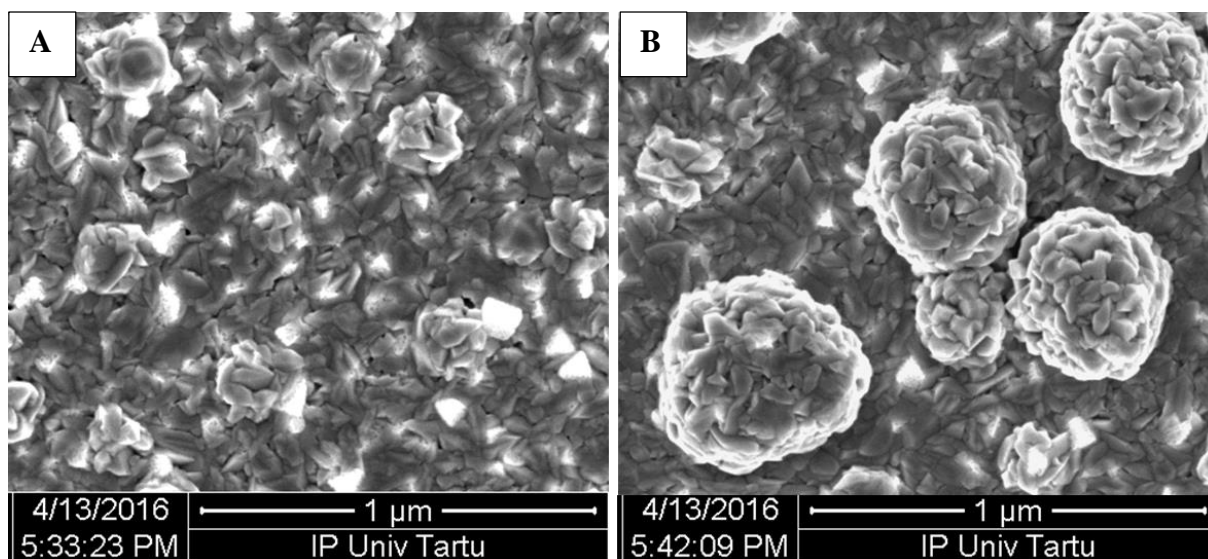
**Joonis 18: Nanostruktuuride  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  ja  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}/\text{TiO}_2$  läbilaskvus- (A) ja peegelduvusspektrid (B).**

$\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  ja  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}/\text{TiO}_2$  nanostruktuuride neelduvusspektrid on esitatud joonisel 19. Suurima neelduvusega on  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}/\text{TiO}_2$  (0,1M), seejärel  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}/\text{TiO}_2$  (0,01M). Madalaima neelduvusega on  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ . Kõigil kolmel nanostruktuuril esineb esimene neelduvusmaksimum lainepikkuste vahemikus 430 nm ja 500 nm, mis on tõenäoliselt halvasti maha lahutatud interferents, sest läbilaskvus ja peegelduvus pole mõõdetud samast kohast. Pinnaplasmonresonantsist tingitud neelduvuse kasv, mida  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  nanostruktuuril pole, avaldub läbi  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}/\text{TiO}_2$  nanostruktuuride teise neelduvusmaksimumi.  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}/\text{TiO}_2$  (0,01M) pinnaplasmonresonantsi maksimum tekib lainepikkusel 650 nm,  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}/\text{TiO}_2$  (0,1M) nanostruktuuril lainepikkusel 660 nm. Plasmonresonantsi maksimumides on tekkinud punanihe suuremale lainepikkusele võrreldes  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}$  nanostruktuuridega (Joonis 15). Punanihke põhjustas eeldatavalt kulla nanoosakeste katmine teise  $\text{TiO}_2$  kilega ehk nanoosakesi ümbritseva keskkonna dielektrilise läbitavuse suurenemisest. Sellist plasmonresonantsi maksimumi punanihet lainepikkustele 610-620 nm täheldas Tamm *et.al* [34], kui kulla nanoosakesed paiknesid kahe  $\text{TiO}_2$  kile vahel. Plasmonresonantsi maksimumi spektraalse asukoha väike erinevus  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}/\text{TiO}_2$  nanostruktuuridel võib olla seotud erinevatel  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  lahuse kontsentratsioonidel sadestatud Au-NO keskmiset suurusest.



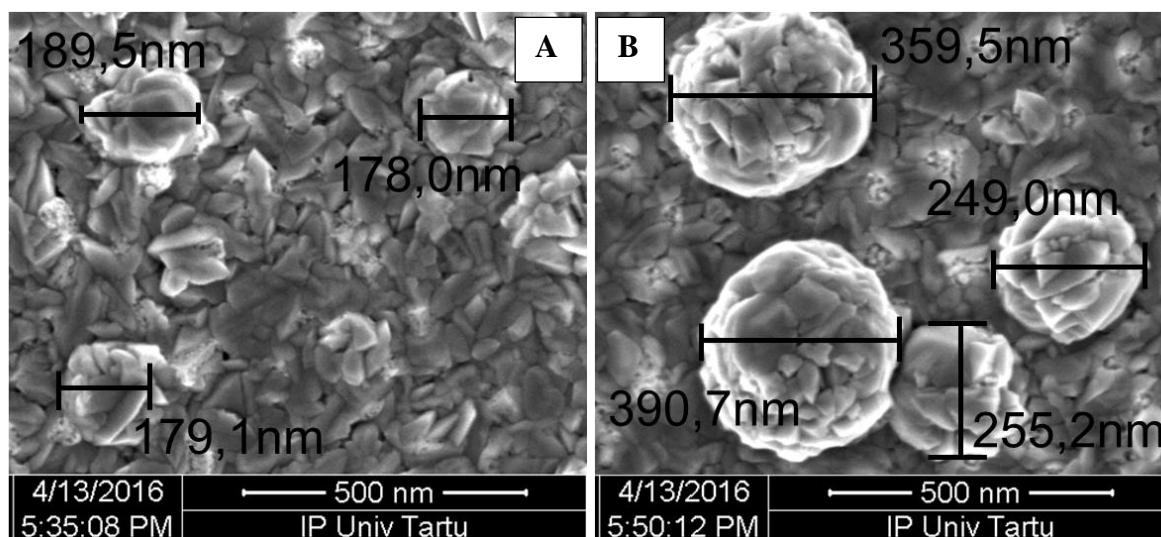
**Joonis 19: Nanostruktuuride  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  ja  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}/\text{TiO}_2$  neelduvusspekterid.**

SEMi pildidel (Joonis 20) on nanostruktuurid  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}/\text{TiO}_2$ , kus  $\text{TiO}_2$  kilele sadestatud Au-NO on kaetud teise  $\text{TiO}_2$  kilega. 0,01M lahuse korral on kaetud Au-NO väiksemad ning katavad pinda ühtlaselt hõredalt (Joonis 20A). 0,1M lahuse korral on kaetud Au-NO veelgi suuremad kui  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}$  (0,1M) nanostruktuuri korral (joonis 20B). Sarnaselt  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}$  (0,1M) nanostruktuurile, esinevad suurtemate osakeste kõrval ka kordades väiksemad osakesed, seega osakeste keskmine suurus on väga varieeruv.



**Joonis 20:  $\text{TiO}_2$  kilega kaetud Au-NO diameetrid, kasutades 0,01M (A) ja 0,1M (B)  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  lahust**

0,01M lahuse korral varieeruvad kaetud osakeste diameetrid vahemikus 148 nm ja 236 nm (Joonis 21A). Keskmine nanoosakese diameeter on 192 nm. 0,1M lahuse korral varieeruvad kaetud Au-NO diameetrid vahemikus 196 nm ja 523 nm (Joonis 21B). Keskmine nanoosakese diameeter on 350 nm. Mõlema kontsentratsiooni puhul on Au-NO läbimõõdud selgelt kasvanud võrreldes katmata kulla nanoosakestega (Joonis 17A ja 17B). Au-NO keskmise suuruse kasv on tingitud nanoosakeste katmisest  $\text{TiO}_2$  kilega.



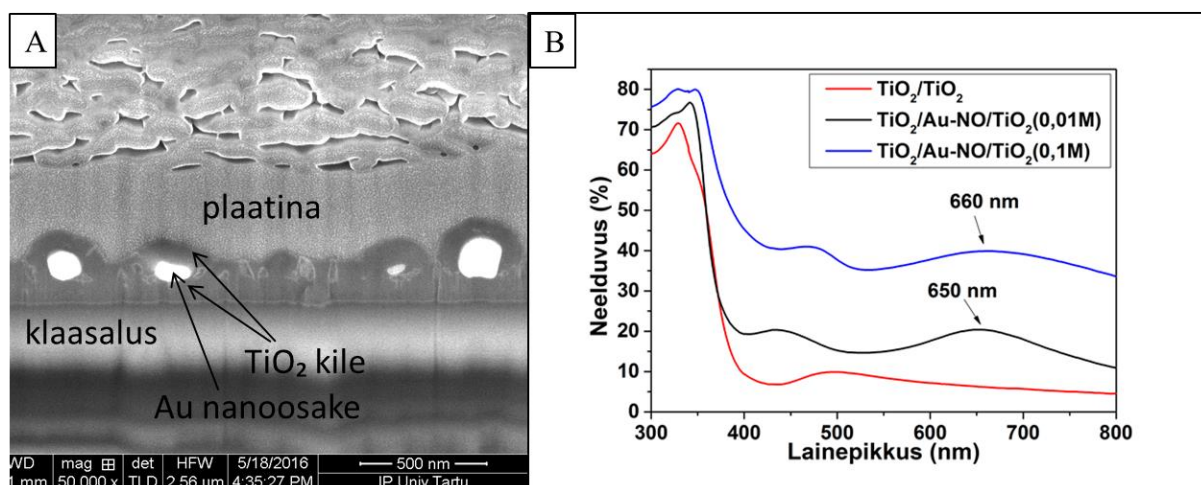
**Joonis 21:  $\text{TiO}_2$  kilega kaetud Au-NO diameetrid, kasutades 0,01M (A) ja 0,1M (B)  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  lahust**



## 4.3 Järeldused

Klaasalusele sadestatud Au nanoosakesed suurendasid valguse neelduvust, aga plasmonresonantsi mõlemal  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kontsentratsioonil ei tekkinud. Plasmonresonantsi ei tekkinud ka  $\text{Au-NO/TiO}_2$  nanostruktuuris, kus klaasalusele sadestatud Au-NO kaeti  $\text{TiO}_2$  kilega. Plasmonresonantsist tingitud neelduvuse kasvu oli näha  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}$  (0,01M ja 0,1M) nanostruktuurides, kus kulla nanoosakesed sadestati  $\text{TiO}_2$  kilele. Plasmonresonantsi maksimum tekkis nanostruktuuridel vastavalt lainepikkusel 575 nm ja 520 nm (Joonis 15).

Nanostruktuurides  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO/TiO}_2$  (0,01M ja 0,1M), kus Au-NO kaeti teise  $\text{TiO}_2$  kilega kinni, kasvas valguse neelduvus veelgi (Joonis 22A). Sealjuures tekkis mõlema nanostruktuuri plasmonresonantsi maksimumi punanihe märgatavalt suuremale lainepikkusele võrreldes nanostruktuuridega, kus Au-NO polnud kaetud. Plasmonresonantsi maksimum tekkis nanostruktuuridel vastavalt lainepikkusel 650 nm ja 660 nm (Joonis 22B). Kahe nanostruktuuri plasmonresonantsi maksimumide spektraalse asukoha erinevus võis olla tingitud kulla nanoosakeste erinevast suurusest. Plasmonresonantsi maksimumi punanihe suuremale lainepikkusele võrreldes  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}$  nanostruktuuridega (vastavalt lainepikkustel 575 nm ja 520 nm) on eeldatavalt tingitud kulla nanoosakeste katmisest  $\text{TiO}_2$  kilega (Joonis 22A). Nanostruktuur  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO/TiO}_2$  suurendab valguse neeldumist kõige efektiivsemalt ning on rakendatav kilepäikesepaneelis, sest neelduvus kasvab spektraalpiirkonnas 600-1100 nm, kus kilepäikesepaneeli neelduvus on madal, aga päikesevalguse intensiivsus kõrge.



**Joonis 22: Fiibitud  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO/TiO}_2$  nanostruktuuri ristlõige (A) ja neelduvusspekter (B). Au nanoosakesed sadestati vastavalt 0,01M ja 0,1M  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  lahusele.**



## 5. Kokkuvõte

Uuriti nanostruktuure, mis võiksid leida rakendust kilepäikesepaneelis valgust suurendava kihina absorberi pinnal.. Nanostruktuurid koosnesid  $\text{TiO}_2$  maatriksist ja kulla nanoosakestest.  $\text{TiO}_2$  kiled sadestati aatomkihtsadestamise meetodil  $350^\circ\text{C}$  juures klaas- ja ränialusetele, kus lähteaineteks olid  $\text{TiCl}_4$  ja  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$ . Kulla nanoosakesed sadestati vurrkatmise meetodil  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  lahusest. Nanostruktuuride pinnastruktuuri ja keemilist koostist uuriti SEMi ja SEMi energadispersiivse röntgenspektromeetri abil. Suurema lahuse  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kontsentratsioonil kasvasid suuremad kulla nanoosakesed kõikides nanostruktuurides, välja arvatud klaasalusel. Aatomkihtsadestatud  $\text{TiO}_2$  kilede faasikoostis määrati mikro-Raman spektroskoopia abil. Ramanhajumise spektril tekkis anataasi faasile iseloomulik piik  $144\text{ cm}^{-1}$  juures.  $\text{TiO}_2$  kilede murdumisnäitaja ja paksus määrati spektroskoopilise ellipsomeetri abil.  $\text{TiO}_2$  kilede keskmine paksus oli esimesel aatomkihtsadestamisel  $107(4)\text{ nm}$  ja murdumisnäitaja  $2,54(1)$  ning teisel aatomkihtsadestamisel  $97(3)\text{ nm}$  ja  $2,51(2)$ . Nanostruktuuride plasmonresonantsi uurimiseks mõõdeti nanostruktuuride läbilaskvus- ja peegeldusspektrid, millest arvutati neelduvusspekter ja määrati seeläbi plasmonresonantsi maksimumid. Nanostruktuurides Au-NO ja Au-NO/ $\text{TiO}_2$  plasmonresonantsi ei tekkinud. Nanostruktuuri  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}$  plasmonresonantsi maksimumid tekkisid lainepikkustel  $525\text{ nm}$  ja  $575\text{ nm}$ . Nanostruktuuride plasmonresonantsi maksimumid tekkisid lainepikkustel  $650\text{ nm}$  ja  $660\text{ nm}$ . Plasmonresonantsi punanihke suuremale lainepikkusele põhjustas eeldatavalt kulla nanoosakeste kinnikatmine teise  $\text{TiO}_2$  kilega. Kõige efektiivsemalt suurendab valguse neelduvust nanostruktuur  $\text{TiO}_2/\text{Au-NO}/\text{TiO}_2$ , kus kulla nanoosakesed paiknevad kahe  $\text{TiO}_2$  kile vahel, sest tekkinud plasmonresonants tekkis lainepikkusel, kus kilepäikesepaneeli neelduvus on madal.

### 5.1 Tänusõnad

Autori suurimad tänusõnad lähevad uurimustöö juhendajale vanemteadur Aile Tammele tohutu suure abi ja entusiasmi eest, mis autorit tohutult innustasid. Samuti soovib autor tänada Tallinna Tehnikaülikooli Materjaliteaduse Instituudi vanemteadurit Ilona Oja-Acikut ning professorit Arvo Mere abivalmiduse ja väga positiivse töökogemuse eest. TÜ FI kiletehnoloogia laborist tahan tänada veel doktorant Taivo Jõgiaasa näpunäidete eest reaktori kõrval, SEMi teravate piltide eest magistrant Helina Seemenit ja vanemteadur Arne Kasikovi ellipsomeetria modelleerimise põhitõede põhjaliku tutvustamise eest.

Kasutatud kirjandus

**Kasutatud kirjandus**

- [1] X. Li, C. Jia, B. Ma and W. Wang, "Substrate induced interfacial plasmonics for photovoltaical conversion," *Scientific Reports*, 5 (2015) pp. 14497.
- [2] S. Goldenberg, „Rapid switch to renewable energy can put Paris climate goals within reach," *The Guardian*, (2016).
- [3] The Economist, „The new sunbathers," *The Economist*, (2016).
- [4] International Energy Agency, „2015 Key World Energy STATISTICS," (2015).
- [Võrgumaterjal]. Available:  
[https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld\\_Statistics\\_2015.pdf](https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf). [Kasutatud 17 mai 2016].
- [5] Eesti Taastuvenergia Koda, „Taastuvenergia Eestis," Eesti Taastuvenergia Koda, 2011.
- [Võrgumaterjal]. Available: <http://www.taastuvenergeetika.ee/eestistatistika/>.
- [Kasutatud 16 mai 2016].
- [6] MA'AN, „Follow the sun," *The Economist*, (2016).
- [7] H. A. Atwater ja A. Polman, „Plasmonics for improved photovoltaic devices," *Nature Materials*, kd. 9 (2010).
- [8] Y. Zhang, N. Stokes, B. Jia, S. Fan ja M. Gu, „Towards ultrathin plasmonic silicon wafer solar cells with minimized efficiency loss," *Scientific Reports*, 4 (2014) p.4939.
- [9] „International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV) Results 2015," (2016).
- [10] C. F. Guo, T. Sun, F. Cao, Q. Liu ja Z. Ren, „Metallic nanostructures for light trapping in Energyharvesting devices," *Light: Science & Applications*, 3 (2014) e161.

- [11] S. Hayashi ja T. Okamoto, „Plasmonics: visit the past to know the future,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45 (2012) pp. 433001.
- [12] P. G. Kik ja M. L. Brongresma, „Surface Plasmon Nanophotonics,“ %1 *Surface Plasmon Nanophotonics*, Dordrecht, Springer Netherlands, (2007) pp. 12.
- [13] J. Alda, J. M. Rico Garcia, J. M. López Alonso ja G. Boreman, „Optical antennas for Nanophotonic applications,“ *Nanotechnology*, 16 (2005) pp. S230S234
- [14] R. F. Oulton, „Surface plasmon lasers: sources of nanoscopic light,“ *Materials Today*, 15 (2012) pp. 2634.
- [15] V. Shalaev, „Optical negativeindex metamaterials,“ *Nature Photonics*, 1 (2007) pp. 4148.
- [16] D. M. Schaadt, B. Feng ja E. T. Yu, „Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles,“ *Applied Physics Letters*, 86 (2005).
- [17] K. Nakayama, K. Tanabe ja H. A. Atwater, „Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells,“ *Applied Physics Letters*, 93 (2008).
- [18] S. H. Lim, W. Mar, P. Matheu, D. Derkacs ja E. T. Yu, „Photocurrent spectroscopy of optical absorption enhancement in silicon photodiodes via scattering from surface plasmon polaritons in gold nanoparticles,“ *Journal of Applied Physics*, 101 (2007).
- [19] M. Kirkengen, J. Bergli ja Y. M. Galperin, „Direct generation of charge carriers in cSi solar cells due to embedded nanoparticles,“ *Journal of Applied Physics*, 102 (2007).
- [20] D. M. Schaadt, B. Feng ja E. T. Yu, „Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles,“ *Applied Physics Letter*, 86 (2005) pp13.
- [21] S. Pillai, F. J. Beck, K. R. Catchpole, Z. Ouyang ja M. A. Green, „The effect of dielectric spacer thickness on surface plasmon enhanced solar cells for front and rear side depositions,“ *Journal of Applied Physics*, 109 (2011).

- [22] G. Xu, M. Tazawa, P. Jin, S. Nakao ja K. Yoshimura, „Wavelength tuning of surface plasmon resonance using dielectric layers on silver island films,“ *Applied Physics Letters*, 82 (2003) pp. 38113813.
- [23] I. Oja acik, L. K. M. Dolgov, M. A., M. V., P. S., L. A. ja S. I., „Surface plasmon resonance caused by gold nanoparticles formed on sprayed TiO<sub>2</sub> films,“ *Thin Solid Films*, 553 (2013) pp. 144147.
- [24] K. R. Catchpole ja A. Polman, „Design principles for particle plasmon enhanced solar cells,“ *Applied Physics Letters*, 93 (2008).
- [25] L. Qian, B. Shen, G. W. Qin ja B. Das, „Widely tuning optical properties of nanoporous Goldtitania cores/shells“ *Journal of Chemical Physics*. 134 (2011) pp.014707.
- [26] S. Mookapat, F. J. Beck, R. de Waele, A. Polman ja K. R. Catchpole, „Resonant nanoantennas for light trapping in plasmonic solar cells,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44 (2011).
- [27] F. K. Beck ja A. C. K. R. Polman, „Tunable light trapping for solar cells using localized surface plasmons,“ *Journal of Applied Physics*, 105 (2009) pp. 36.
- [28] J. M. Jung, M. Wang, E. J. Kim ja S. H. Hahn, „Photocatalytic properties of Au/TiO<sub>2</sub> thin films prepared by RF magnetron cosputtering,“ *Vacuum*, 82 (2008) pp. 827832.
- [29] G. Cacciato, F. Ruffino, M. Zimbone, R. Reitano, V. Privitera ja M. Grimaldi, „Au thin films nanostructuring on polycrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub> substrates towards photocatalytic applications,“ *Materials Science in Semiconductor Processing*, 242 (2016) pp. 4044.
- [30] R. C. Jayasinghe, A. G. U. Perera, H. Zhu ja Y. Zhao, „Optical properties of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films and their application as antireflection coatings on infrared detectors,“ *Optics Letters*, 37 (2012) pp. 43024304.

- [31] K. O. Davis, J. K., C. Demberge, H. Zunft, H. D. ja W. V. Schoenfeld, „Optical and microstructural properties of TiO<sub>2</sub> antireflection coatings deposited via inline APCVD,“ %1 *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Tampa, FL, (2013).
- [32] L. Aarik, T. Arroval, R. Rammula, H. Mändar, V. Sammelselg ja J. Aarik, „Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> from TiCl<sub>4</sub> and O<sub>3</sub>,“ *Thin Solid Films*, 542 (2013) pp. 100107.
- [33] L. Avril, S. Bourgeois, M. Marco de Lucas, B. Domenichini, P. Simon, F. Addou, J. Boudon, V. Potin ja L. Imhoff, „Thermal stability of Au–TiO<sub>2</sub> nanocomposite films prepared by direct liquid injection CVD,“ *Vacuum*, 2122 B (2015) pp. 314320.
- [34] A. Tamm, „Plasmon Resonance effect caused bu gold nanoparticles formed on titanium oxide films,“ *Thin solid Films* (2016), ilmumas .
- [35] G. Triani, P. J. Evans, D. R. G. Mitchell, D. J. Attard, K. S. Finnie, M. James, T. Hanley, B. Latella, K. E. Prince ja J. Bartlett, „Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films for optical applications,“ *Advances in Thin Film Coatings for Optical Applications II*, 5870(2005) 587009.
- [36] A. Rosental, J. Aarik ja K. Kukli, „Aatomkihtsadestamine arenguvõimalus tehnoloogiale, väljakutse füüsikale,“ *Teadusmõtte Eestis: täppisteadused*, Tallinn, Argo, 2006, pp. 8187.
- [37] H. C. M. Knoops, S. E. Potts, A. A. Bol ja W. M. M. Kessels, „Atomic Layer Deposition,“ *Handbook of Crystal Growth: Thin Films and Epitaxy*, 2nd Ed, UK, Elsevier (2015) pp. 11021110.
- [38] University of Louisville, „Spin Coating Theory,“ oktoober 2013. [Võrgumaterjal]. Available: <https://louisville.edu/micronano/files/documents/standardoperatingprocedures/>

SpinCoatingInfo.pdf. [Kasutatud 20 mai 2016].

[39] S. Hellstrom, „Basic Models of Spin Coating,“ 28 oktoober 2007. [Võrgumaterjal].

Available: <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>. [Kasutatud 24 aprill 2016].

[40] K. Otto, I. Oja Acik, M. Krunkš ja K. M. A. Tõnsuaadu, „Thermal decomposition study of  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{AgNO}_3$  as precursors for plasmonic metal nanoparticles,“ *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118 (2014) pp. 10651072.

[41] Semilab Sopra, „Theory of Ellipsometry,“ *GES5E User's manual*, Budapest, Semilab Sopra (2006) pp. 310.

[42] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications*, West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

[43] R. Reichelt, *Science of Microscopy Volume I*, New York: Springer, 2007, pp. 133272.

[44] E. Smith ja G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy A Practical Approach*, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.

[45] J. R. Ferraro, K. Nakamoto ja C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Rotterdam: Elsevier, 2003.

[46] L. Hanssen, „Integratingsphere system and method for absolute measurement of transmittance, reflectance, and absorptance of specular samples,“ *Applied Optics*, 40 (2001) pp. 31963204.

[47] S. B. K. Moorthy, *Thin Film Structures in Energy Applications*, Switzerland: Springer International Publishing, 2015.

[48] I. M. Clegg, N. J. Everall, B. King, H. Melvin ja C. Norton, „OnLine

Analysis Using Raman Spectroscopy for Process Control during the Manufacture of Titanium Dioxide,“ *Applied Spectroscopy*, 55 (2001) pp. 11381150.

- [49] A. Yakimov ja S. R. Forrest, „High photovoltage multipleheterojunction organic solar cells incorporating interfacial metallic nanoclusters,“ *Applied Physics Letters*, 80 (2002) pp. 16671669.
- [50] T. Owen, Fundamentals of UV visible spectroscopy: A Primer, Germany: HewlettPackard, 1996.
- [51] E. Vazsonyi, K. De Clercq, R. Einhaus, E. Van Kerschaver, K. Said, J. Poortmans, J. Szlufcik ja J. Nijs, „Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells,“ *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 57 (1999) pp. 179188.
- [52] J. Hammond, N. Bhalla, S. Rafiee ja P. Estrela, „Localized Surface Plasmon Resonance as a Biosensing Platform for Developing Countries,“ *Biosensors*, 4 (2014) pp. 172188.
- [53] J. Nelson, „Silicon solar cell design,“ %1 *The Physics of Solar Cells*, London, Imperial College Press, (2003) pp. 188.

## Lisad

### Lisa 1 — TiO<sub>2</sub> kilede sadestamine

#### Klaas- ja räniobjektide ettevalmistamine

Eksperimendiks vajaminevad objektid lõigati välja läbipaistvast mikroskoobiklaasist ja räni aluskristallplaadist. Objektide suurus on ligikaudu 1x1 cm. Väljalõikamine toimus käsitsi, skalpelli ja teemantnoa abil. Väljalõigatud objektide tagumisele pinnale märgiti õrnalt number, et objektid oleksid hiljem tuvastavad.

Enne objektide reaktorisse asetamist, vajasid objektid puhastamist, et terve aluse pinna ulatuses saaks toimuda lähteaine molekulide adsorptsioon. Lisaks objektidele puhastati täissuuruses mikroskoobiklaas, mille peale objektid asetati, et hinnata sadestatud kile kasvu.

#### Klaasobjektide puhastamine

Klaasobjektid asetati plastanumasse, objektide peale valati väävelhapet H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja vesinikperoksiidi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suhtega 2:5. Objektid loputati mitu korda deioniseeritud veega, et hape anumast eemalduks. Seejärel asetati plastanum veega täidetud ultrahelivanni kümneks minutiks. Objektide ülekandmisel Petri tassi kuivati objektid õhupumba abil nii, et objekti pinnale ei jäänud veetilku.

#### Räniobjektide puhastamine

Räniobjektid asetati plastanumasse, objektide peale valati väävelhapet H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja vesinikperoksiidi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suhtega 2:5. Objektid loputati mitu korda deioniseeritud veega, et hape anumast eemalduks. Seejärel asetati plastanum veega täidetud ultrahelivanni kümneks minutiks. Räniobjektidele tehti lisatöötlus 7% vesinikfluoriidhappega HF. Anumast valati välja vesi, seejärel lisati HF hapet nii palju, et hape kataks objekte. Hapet hoiti anumast 30s, seejärel loputati anum veega ja kallati vee ja happe segu ära. Räniobjektidele valati peale uus vesi, kanti klaasanumasse üle ning pandi ultrahelivanni kümneks minutiks.

Puhastatud klaas- ja räniobjektid paigutati mikroskoobiklaasile ritta. Mikroskoobiklaas objektidega asetati kvartsalusele, mis tõsteti aatmokihtsadestamise reaktori reaktsioonikambrisse.



## Seadme ettevalmistamine

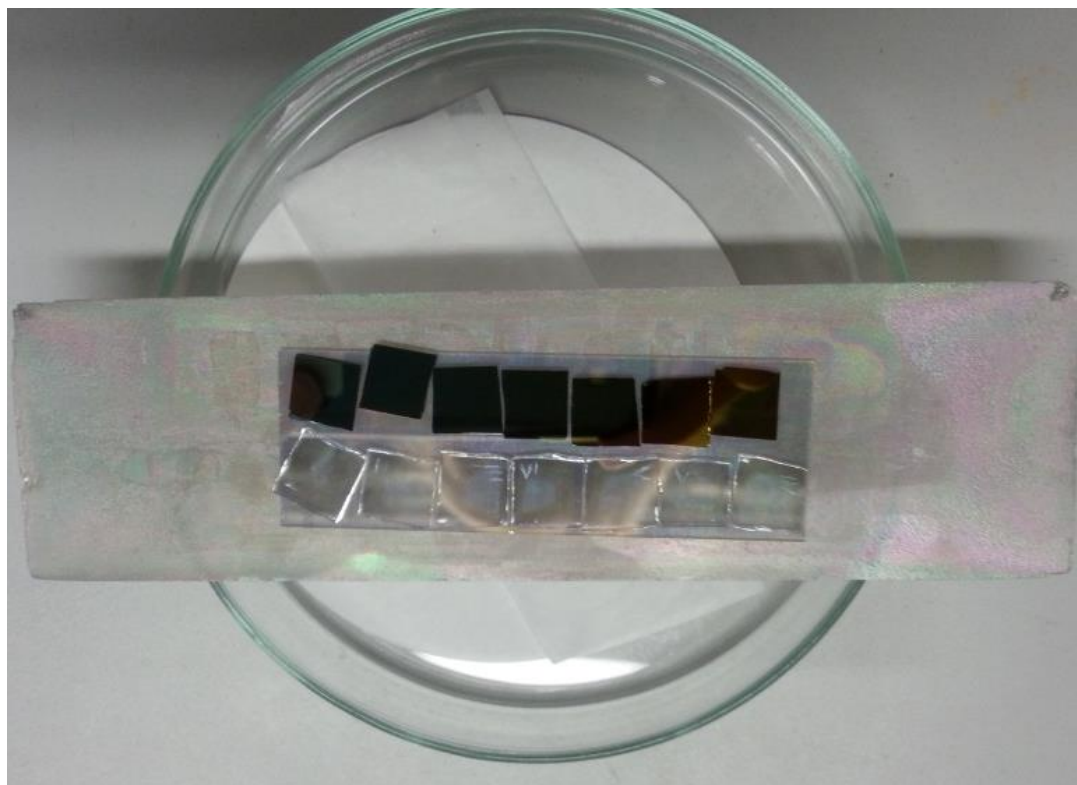
Käesolevas töös kasutati TÜ FI kiletehnoloogia labori AKS reaktorit (Joonis 23), kiletehnoloogia labori inseneri Taivo Jõgiaasa juhendamisel. Kiled sadestati madalarõhulises gaasivoolureaktoris, kus aluste pind on paralleelne gaasivoolu suunaga.  $\text{TiO}_2$  kilede sadestamisel kasutati lähteainetena aurufaasis titaankloriidi,  $\text{TiCl}_4$  ja veeauru.  $\text{TiCl}_4$  juhiti reaktorisse välisest mahutist toatemperatuuril aurustununa. Veeauru voog juhiti reaktsioonikambrisse kapillaari abil samuti välisest mahutist. Kande- ja puhastusgaasina kasutati lämmastikku  $\text{N}_2$  (99,999%). Puhastusaegadel läbis reaktsioonikambrit ainult kandegaas. Temperatuuri reaktsioonikambris mõõtis termopaar. Ühe sadestustsükli pikkuseks oli 11s, pulsiajad on vastavalt 2-2-2-5s. Sadestustsükkel algab esimese lähteaine  $\text{TiCl}_4$  pulsiga kestusega 2s, seejärel on  $\text{N}_2$  puhastuspulss kestusega 2s. Sellele järgneb teise lähteaine  $\text{H}_2\text{O}$  pulss kestusega 2s, millele järgneb  $\text{N}_2$  puhastuspulss kestusega 5s.



**Joonis 23: Aatomkihtsadestamise reaktor TÜ FI kiletehnoloogia laboris, millega sadestati klaas- ja ränialustele  $\text{TiO}_2$  kiled.**

Esimesel sadestamisel oli reaktsioonikambri temperatuur  $350^\circ\text{C}$  ja rõhk 2,27 mbar. Kogutsüklike arvuks 1800.  $\text{TiO}_2$  kilesid sadestati 2 korda (Tabel 1), teisel sadestamisel kaeti kulla nanoosaksed kinni. Teisel sadestamisel oli reaktsioonikambri temperatuur  $350^\circ\text{C}$  ja rõhk 2,31 mbar. Kogutsüklike arvuks oli 1450.

Pärast sadestusprotsessi lõppu jahutati reaktsioonikamber maha ning objektid võeti tangide abil koos kvartsalusega välja. Klaasobjektidel oli näha kollakaid kontuure, räniobjektidel oli näha selget värvimuutust, mis on tingitud õhukese kile interferentsist (Joonis 24). Seega viitas värvimuutus läbipaistva  $\text{TiO}_2$  kile moodustumisele klaas- ja ränialuste pinnal.



**Joonis 24: Pärast sadestusprotsessi reaktsioonikambrist väljavõetud klaas- ja objektid kvartsalusel**

## Lisa 2 — Kulla nanoosakeste sadestamine

### Objektide ettevalmistamine

Kulla nanoosakesed sadestati puhastele klaas- ja ränialustele ning klaas- ja ränialustele sadestatud  $\text{TiO}_2$  kiledele TTÜ MI laboris, vanemteadur Ilona Oja-Aciku juhendamisel. Enne objektide vurrkatmist kulda sisaldava lahusega kiiritati objektid NovaScan PSD Series, Digital UV Ozone System osoonpuhastajaga, et puhastada objektide pind orgaanilistest ühenditest (Joonis 25). Osoonpuhastaja kiirgas 30 min kahel UV-valguse lainepikkusel, mille käigus moodustunud osooni ja orgaaniliste molekulide ergastamise koosmõjul orgaanilised ühendid objektide pindadel lagunesid.



**Joonis 25:** NovaScan PSD Series Digital UV Ozone System osoonpuhastaja TTÜ MI laboris, objektid asuvad osoonpuhastaja alusel.

### Kulla nanoosakestest koosneva lahuse valmistamine ja kasutamine

Kulla nanoosakeste sünteesiks kasutatakse lähteainena pulbri kujul kuld(III)kloriidtrihüdraadi  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Sigma-Aldrich) soola. Kindel kogus soola lisati spaatliga kaalunõusse, mida lahustati puhtas etanoolis. Kuna kuld(III)kloriidtrihüdraat on väga hügrokoopne aine, pidi ülekandmine toimuma kiiresti. Valmistati 0,01M ja 0,1M kontsentratsiooniga soolalahused. Iga objekt asetati ühekaupa vurrkatja Chemat Technology Spin-Coater KW-4A alusele. Vältimaks objekti lendamist aluselt maha, tekitati objekti all oleva avause kaudu vaakum, mis hoidis objekti tugevasti kinni.

Ühele osale räni- ja klaasobjektidest pipeteeri pinnale kaks tilka 0,01M soolalahust, teisele osale pipeteeriti pinnale kaks tilka 0,1M soolalahust. Kui lahus oli objektile peale kantud, suleti masin

kaanega ning käivitati kontrollirežiim, mis kontrollis, kas objekt jäi alusele külge korralikult kinni (Joonis 26). Kui objekt püsis aluse peal, käivitati vurrkatja pearežiim. Režiimi lõppedes avati kaas, eemaldati objekt aluselt ning sama protsessi korraliti järgmiste objektidega. Kui kõik objektid oli vurrkaetud, asetati objektid ahju 100°C juurde kuumenema, mille käigus eralduks objektide pinnalt lahusti. 30 minuti möödudes tõsteti ahju temperatuuri 400°C juurde ning jäeti objektid ahju 60 minutiks. Selle aja jooksul toimus eeldatavalt pealekantud soola  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  termiline lagunemine, mille lõpptulemusena olid objektide pinnale sadestunud kulla nanoosakesed. 60 minuti möödudes avati ahju kaas ning jäeti objektid jahtuma.



**Joonis 26: Chemat Technology Spin-Coater KW-4A vurrkatja TTÜ MI laboris, mida kasutati  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  vurrkatmiseks klaas- ja ränialustele.**

## Lisa 3 — Nanostruktuuride pinnastruktuuri ja keemilise koostise iseloomustamine

Kulla nanoosakestega kaetud räni- ja klaasaluste ning kulla nanoosakestega kaetud  $\text{TiO}_2$  kilede pinda uuriti TÜ FI FEI Helios Nanolab 600 skaneeriva elektronmikroskoobiga (Joonis 12). Nanostruktuuri keemilise koostise määramiseks tehti EDS analüüsik, kus uuriti ränialusel nanostruktuure. Uuringud viis läbi TÜ FI kiletehnoloogia labori insener magistrant Helina Seemen.

### Objektide ettevalmistamine

Objektide aluspind kinnitati süsinikteibiga spetsiaalsele alusele, mis väldib objektide liikumist vaakumkambris. Esmalt lasti vaakumkambrisse sisse õhk, et õhulüüsi ja vaakumkambriga oleks avatav. Objekti hoidja varras tõmmati vaakumkambrist välja (Joonis 27). Alus kruviti õhulüüsis objekti hoidja külge, seejärel suleti õhulüüs ning tekitati õhulüüsis ja vaakumkambris vaakum. Objekti hoidja varras lükatigi vaakumkambrisse sisse ja suleti vaakumkambriga ja õhulüüsi vaheline uks.

### Objektide pinna skaneerimine ja pinna keemiline koostise määramine

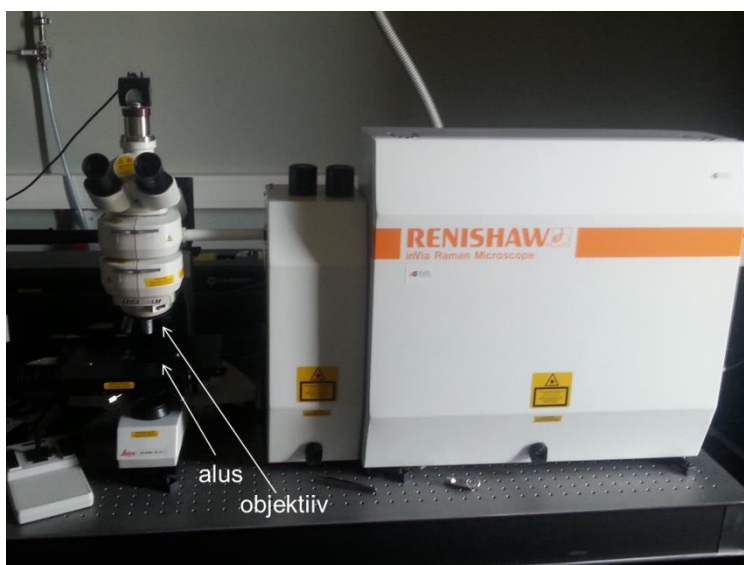
Skaneeriv elektronmikroskoop on piisavalt hea lahutusvõimega, et uurida pindadele sadestatud kulla nanoosakeste paiknemistihedust ja suurust. EDS analüüsil rakendatud pinge oli 15kV.



**Joonis 27: SEM Helios Nanolab 600 TÛ FI laboris, millega iseloomustati pinnale sadestatud kulla nanoosakesi ja määrati nanostruktuuride keemiline koostis.**

## Lisa 4 — TiO<sub>2</sub> kilede faasikoostise määramine

Sadestatud TiO<sub>2</sub> kilede faasikoostise määramiseks kasutati Renishaw inVia mikro-Raman spektromeetriga TÜ FI laboris, Aile Tamme juhendamisel (Joonis 28). Mikro-Raman spektromeetriga mõõdeti ränialuse nanostruktuure. Esmalt määrati ränialuse ehk referentsobjekti baasijoon ja Raman hajumise spekter. Objekti pinna järjestikusel suurendamisel optilise mikroskoobiga fokuseeriti pinnapunkt. Samal suurendusel asendati optiline mikroskoop laserikiirega, mis fokuseeriti võimalikult täpselt ühte punkti. Ergastuslainepikkuseks valiti 488 nm. Spektrid mõõdeti argoon-ioon laseriga, mille intensiivsus oli 100% ja säriaeg 10s. Mõõtmisel oli objektiivi suurendus 20x. Spektrid mõõdeti lainepikkuste vahemikus 100 nm ja 3200 nm.



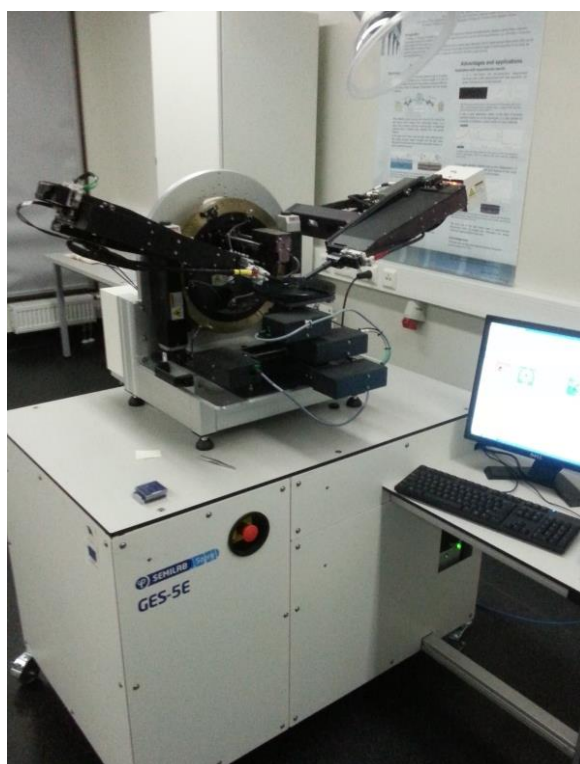
**Joonis 28: Renishaw inVia mikro-Raman spektromeeter TÜ FI laboris, millega määrati ränialusel nanostruktuuride faasikoostis**



## Lisa 5 — TiO<sub>2</sub> kilede paksuse ja murdumisnäitaja mõõtmine

Aatomkihtsadestamisel sadestatud TiO<sub>2</sub> kilede paksust ja optilist murdumisnäitajat mõõdeti TÜ FI kiletehnoloogia labori spektroskoopilise ellipsomeetriga SemiLab Sopra GES5-E (Joonis 29).

Paksust ja murdumisnäitajat mõõdeti ränialustele sadestatud TiO<sub>2</sub> kiledelt, sest klaasaluse pinnalt peegelduv valgus tekitab teatud lainepikkuste juures interferentsi, mis muudab mõõtmistel saadud peegeldunud valguse komponentide amplituudide suhte ja faasivahe kõverate modelleerimise liialt keerukaks. Pärast teist sadestamist hinnati TiO<sub>2</sub> kilede paksust ja murdumisnäitajat referentsaluse pealt, mis oli reaktsioonikambris kulla nanoosakestega kaetud TiO<sub>2</sub> kilede kõrval.



**Joonis 29:** SemiLab Sopra GES5-E spektroskoopiline ellipsomeeter TÜ FI kiletehnoloogia laboris, millega mõõdeti TiO<sub>2</sub> kilede paksus ja murdumisnäitaja.

### Seadme ettevalmistamine

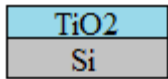

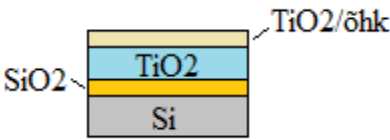
Ellipsomeetri valgustäpi abil seati paika uuritav koht objekti pinnal, kust mõõtmised tehakse. Goniomeetrid ehk ellipsomeetri õlad asetatati sümmeetriliselt paika nii, et pealelangeva ja peegeldava valguse nurk on võrdsed. Pealelangeva valguse nurgaks valiti 75°, sest

alusmaterjaliks oli räni. Enne igat mõõtmist kalibreeriti ellipsomeeter vastavas punktis selliselt, et pinnalt peegelduva valguse intensiivsus oleks maksimaalne, kuid samas stabiilne. Iga objekti korral viiakse läbi mõõtmised kolmest erinevast objekti pinnakohast.

## Modelleerimine

Mõõtmistulemustena saadud funktsioonikõveratele leiti WinElli II modelleerimisprogrammi abil optiline mudel, mis läheneks võimalikult täpselt eksperimentaalselt leitud kõverale. Mudeli koostamisel tuli leida uuritavale objekti võimalikult ligilähedane optiline struktuur: oluline oli ära märkida aluse materjal, sadestatud kile materjal ja kile oletatav paksus (sarnane Tabel 1 kirjeldatule). Kõverate mittepiisava kattumise korral tuli mudelit täiendada, lisades esmalt aluse ja kile vahele oksüdeerunud ränikihi ja selle oletatava paksuse. Seejärel lisati struktuuri õhu käes oksüdeerunud  $\text{TiO}_2$  pinnakiht ja selle oletatav paksus. Kuna objektid on õhu käes, siis difundeerub õhus leiduv hapnik kile  $\text{TiO}_2$  pinnakihi sisse. Tabelis 2 on esitatud programmis konstrueeritud mudelid. Väga hea mudeli ja kõvera kattumisel (99.9%) määrati uuritava  $\text{TiO}_2$  kile paksus ja murdumisnäitaja. Parim modelleeritud ja mõõdetud kõverate kokkulangevus saadi kolmandat mudelit rakendades.

**Tabel 2: WinElli II programmis konstrueeritud uuritava objekti mudelid.**

1. mudel — ränialus ja $\text{TiO}_2$ kile	
2. mudel — ränialus, $\text{SiO}_2$ kile ja $\text{TiO}_2$ kile	
3. mudel — ränialus, $\text{SiO}_2$ kile, $\text{TiO}_2$ kile ja $\text{TiO}_2$ /õhk kile*	



## Lisa 6 — Nanostruktuuride läbilaskvus- ja neelduvusspektrite mõõtmine

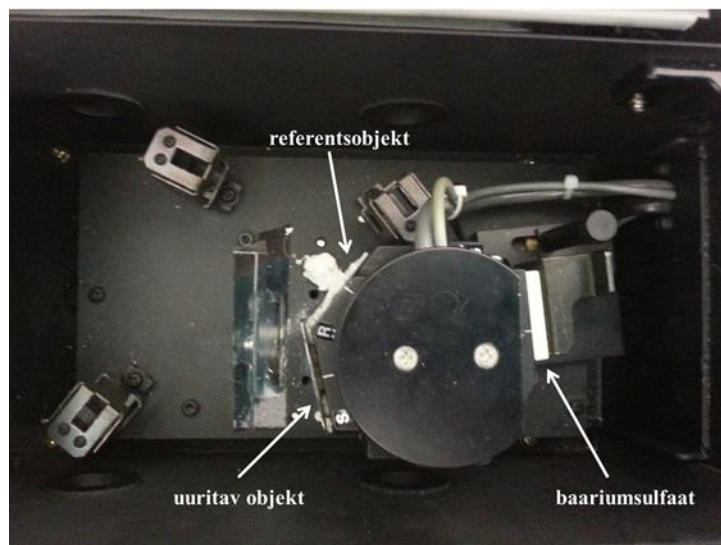
Nanostruktuuride neelduvusspektri arvutamiseks ja plasmonresonantsi määramiseks mõõdeti nanostruktuuride läbilaskvus- ja neelduvusspektrid TTÜ MI labori UV-Vis-NIR spektrofotomeetriga Jasco V-670, vanemteadur Ilona Oja-Aciku juhendamisel (Joonis 30). Spektrofotomeetriga mõõdeti klaasalusel nanostruktuure, sest alus peab olema läbipaistev. Esimesel korral mõõdeti läbilaskvus- ja neelduvusspektrid Au-NO, TiO<sub>2</sub> ja TiO<sub>2</sub> nanostruktuurides, teisel korral Au-NO/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ja TiO<sub>2</sub>/Au-NO/TiO<sub>2</sub> nanostruktuurides (Tabel 1).



**Joonis 30: UV-Vis-NIR spektrofotomeeter Jasco V-670 TTÜ MI laboris, mida kasutati nanostruktuurides tekkiva plasmonresonantsi määramiseks.**

Spektrofotomeetris kasutati integreerivat sfääri. Läbilaskvusspektri mõõtmiseks määrati esmalt lumivalge baariumsulfaadi BaSO<sub>4</sub> baasijoon, mis oli kinnitatud integreeriva sfääri tagumisele kõõlule. Seejärel kinnitati sfääri esikülje ühele kõõlule uuritava nanostruktuuriga objekt, teisele kõõlule kinnitati puhas mikroskoobiklaas, mis oli referentsobjekt. Uuritav objekt kinnitati kõõlule nii, et objekti pinnaga risti langev valguskiir läbib objekti keskpunkti. Uuritavate objektide läbilaskvusspektrid mõõdeti klaasi suhtes (Joonis 31). Eraldi mõõdeti ka puhta mikroskoobiklaasi läbilaskvusspekter. Peegelduvusspektri mõõtmiseks eemaldati sfääri kõõludelt uuritav objekt ja referentsobjekt, et määrata tagumisele kõõlule kinnitatud BaSO<sub>4</sub>

baasijoon. Seejärel asendati BaSO<sub>4</sub> uuritavate objektiga ning mõõdeti peegelduvusspektrid BaSO<sub>4</sub> suhtes. Lõpus mõõdeti ka puhta mikroskoobiklaasi peegelduvusspekter.



**Joonis 31:** Integreeriv sfäär läbilaskvusspektri mõõtmise asendis, kus sfääri esiküljel on ühele kõõlule kinnitatud uuritav objekt, teisele referentsobjekt ning tagumisele kõõlule on kinnitatud BaSO<sub>4</sub>.

Läbilaskvus- ja peegelduvusspektrid mõõdeti lainepikkuste vahemikus 250-3200 nm. Neelduvusspekter arvutati valemist  $A = 100\% - (T - R)$ , kus A on neelduvus protsentides, T on läbilaskvus protsentides ja R on peegelduvus protsentides.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks.

Mina Robert Krautmann

(sünnikuupäev: 18.06.1994)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

**„TiO<sub>2</sub> maatriksist ja kulla nanoosakestest koosnev nanostruktuur valguse neelduvuse suurendamiseks kilepäikesepaneelides“,**

mille juhendaja on Aile Tamm, PhD

- 1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi Dspace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 01.06.2016